N° d'ordre :
22

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE

D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Michel BOUTTEMY

INGÉNIEUR C. A. M.

1re Thèse. - Contribution à l'étude des carboxyméthylcelluloses.

2e Thèse. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 16 Mai 1960. devant la Commission d'Examen

MM.	CALAS	*Président*
	CHAMPETIER.....	*Examinateurs*
	PACAULT	
	MARCHAND.....	

— 1960 —

N° d'ordre :
22

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE

D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Michel BOUTTEMY

INGÉNIEUR C. A. M.

1re Thèse. - Contribution à l'étude des carboxyméthylcelluloses.

2e Thèse. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 16 Mai 1960, devant la Commission d'Examen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MM. CALAS ..... *Président*

CHAMPETIER ..... } *Examinateurs*

PACAULT ..... }

MARCHAND ..... }

— 1960 —

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN ..... M. BRUS.

DOYENS HONORAIRES ..... MM. CHAINE. MERCIER.

PROFESSEURS HONORAIRES .....

	DAURE	Recteur de l'Académie de Caen..
	CHAINE	Doyen honoraire.
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne.
	QUELET	Professeur à la Sorbonne.
	PISOT	Professeur à la Sorbonne.
Mlle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne.

PROFESSEURS .....

MM.	MERCIER	Radioélectricité.
	DANGEARD	Botanique.
	GENEVOIS	Chimie bio. et physio. végétale.
	MILLOUX	Calcul infinitésimal.
	CAU	Physique expérimentale.
	BRUS	Chimie.
	AVEL	Zoologie et physiologie animale.
	ROUSSET	Physique générale.
	ROGER	Mécanique rationnelle.
	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie.
	DUFRESNOY	Mathématiques générales.
	LAFON	Physiologie générale.
	BOUNHIOL	Biologie animale.
	SERVANT	Physique.
	CALAS	Chimie organique.
	GAY	Minéralogie.
	LAMARE	Géologie.
	PACAULT	Chimie physique.
	SCHOELLER	Géologie.
	DAVID	Biologie végétale.
	COLMEZ	Méthodes math. de la physique.
	CAMBAR	Biologie animale.
	RISS	Mathématiques.
	VIGNEAUX	Géologie.
	GUIZONNIER	Physique.
	ALLARD	Chimie.
	PATY	Chimie.
	RIBEREAU-GAYON.	Œnologie et chimie agricole.
	SECHET	Botanique.
	HAGET	Zoologie expérimentale.
	CREAC'H	Biologie animale.
	HOARAU	Chimie physique.
	BORDES	Anthropologie et préhistoire.
	LAFARGUE	Physique.

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE M. de PUYMALY

MAITRES DE CONFERENCES .....

MM.	DOLBEAULT	Mathématiques.
	LALANDE	Chimie appliquée.
	SOURISSEAU	Chimie.
	JOUSSOT-DUBIEN	
	LOUDETTE	Physique.
	CHASTEL	Physique corpusculaire.
	ENNOUCHI	Géologie.
Mme	GAYRAL	Botanique.
MM.	RUAMPS	Physique électronique.
	MARCHAND	Chimie.
	MAURET	Chimie organique.
	EYME	Botanique.
Mme	TISON	Calcul des probabilités
MM.	GOURDIN	Physique théorique.
	VALENTIN	Physique.
	FRAINNET	Chimie organique.
	BLONDEL	Mathématiques.
	CLASTRE	Cristallographie physique.
	LEMANCEAU	Chimie.
	PEREZ Y JORRA .	Physique.
Mme	BLANCHETON	Mathématiques.
MM.	MEYER	Physique théorique.
	GOTTIS	Géologie approfondie.

Secrétaire principal ..... M. ARTIGUELONG

A MONSIEUR LE PROFESSEUR PACAULT

Hommage de ma profonde gratitude.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A TOUS LES MIENS

Hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué à la Faculté des Sciences de Bordeaux sous la direction de M. le professeur PACAULT.

Je suis heureux qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde gratitude pour ses précieux conseils, ses encouragements et l'intérêt avec lequel il a bien voulu suivre mon travail.

Je prie également M. le professeur PASCAL de croire à ma très respectueuse gratitude pour la bienveillance qu'il a toujours manifestée à mon égard.

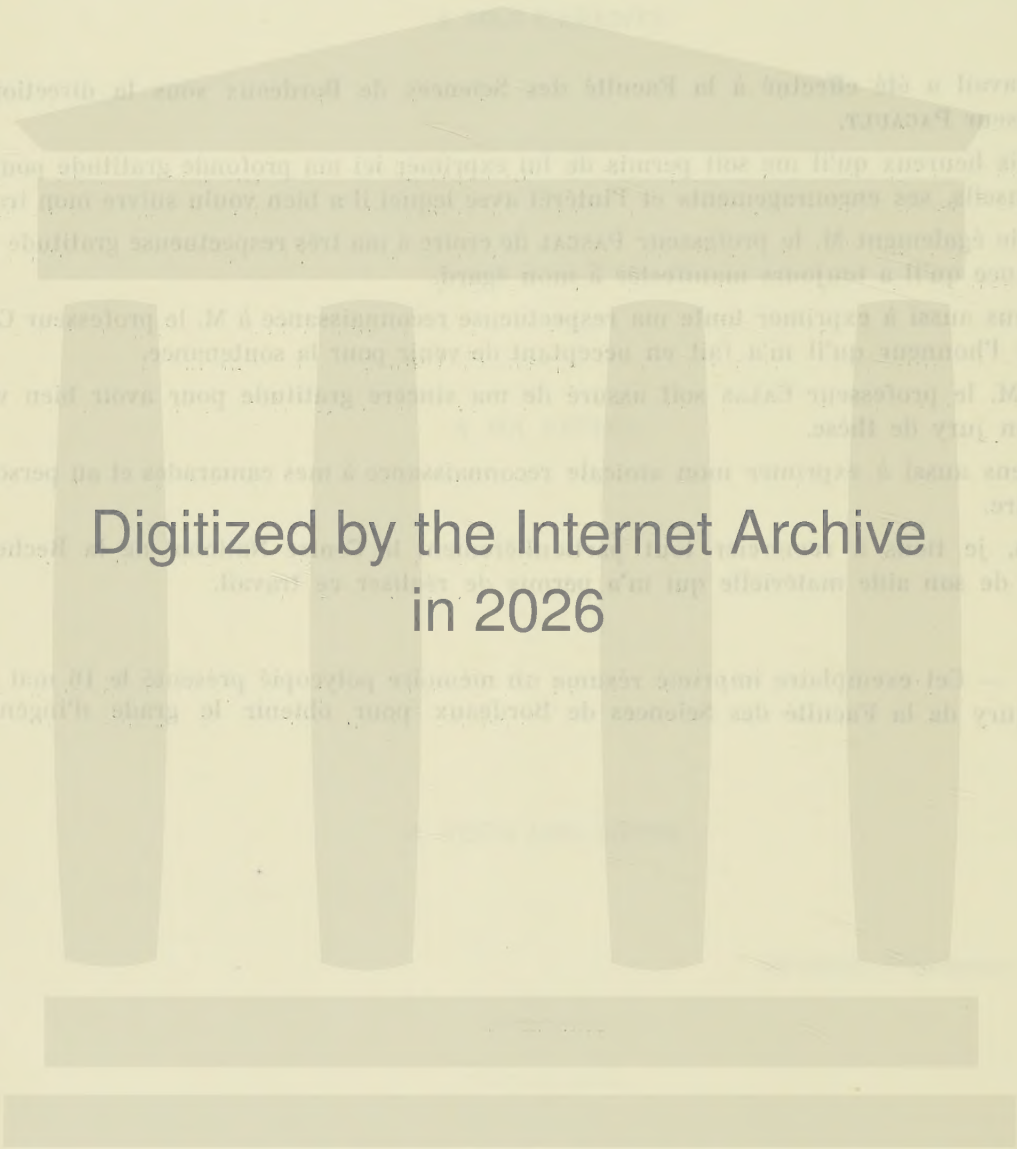
Je tiens aussi à exprimer toute ma respectueuse reconnaissance à M. le professeur CHAMPETIER pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de venir pour la soutenance.

Que M. le professeur CALAS soit assuré de ma sincère gratitude pour avoir bien voulu présider mon jury de thèse.

Je tiens aussi à exprimer mon amicale reconnaissance à mes camarades et au personnel du laboratoire.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement le Centre National de la Recherche Scientifique de son aide matérielle qui m'a permis de réaliser ce travail.

N. B. — Cet exemplaire imprimé résume un mémoire polycopié présenté le 16 mai 1960 devant un jury de la Faculté des Sciences de Bordeaux pour obtenir le grade d'ingénieur-docteur.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0021

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

CARBOXYMÉTHYLCELLULOSES

SOMMAIRE

Dans la première partie de ce travail, nous étudions la préparation des carboxyméthylcelluloses : d'abord d'un point de vue technologique (préparation des dérivés de bas degrés de substitution), puis d'un point de vue plus scientifique (préparation des dérivés de hauts degrés de substitution).

L'analyse des dérivés nouveaux que nous avons obtenus a nécessité la mise au point d'un certain nombre de méthodes originales : deux d'entre elles sont décrites dans la deuxième partie de ce travail.

Dans la troisième partie, nous étudions l'hydrolyse par l'acide sulfurique 10 N et la décomposition thermique des carboxyméthylcelluloses et enfin le titrage potentiométrique des acides carboxyméthylcelluloses.

D'autres procédés de préparation, d'autres méthodes d'analyse et d'autres propriétés ont été examinées dans le mémoire polycopié. On voudra bien s'y reporter pour une étude plus exhaustive des carboxyméthylcelluloses.

PREMIERE PARTIE

PRÉPARATION

DES CARBOXYMÉTHYLCELLULOSES

Extrait de " CHIMIE ET INDUSTRIE "
Vol. 84 - N° 6 - Décembre 1960 - p. 891-895

Préparation des carboxyméthycelluloses de bas degrés de substitution (*)

Produits industriels

Les carboxyméthylcelluloses sont des éthers cellulosiques obtenus pour la première fois par Jansen en 1921 [1]. Mais ce n'est que depuis la fin de la deuxième guerre mondiale que ces dérivés cellulosiques apparaissent en grande quantité sur le marché international [2]. Ce sont principalement leurs propriétés d'épaississant des solutions aqueuses et de colloïde qui leur assurent un intérêt industriel croissant [3].

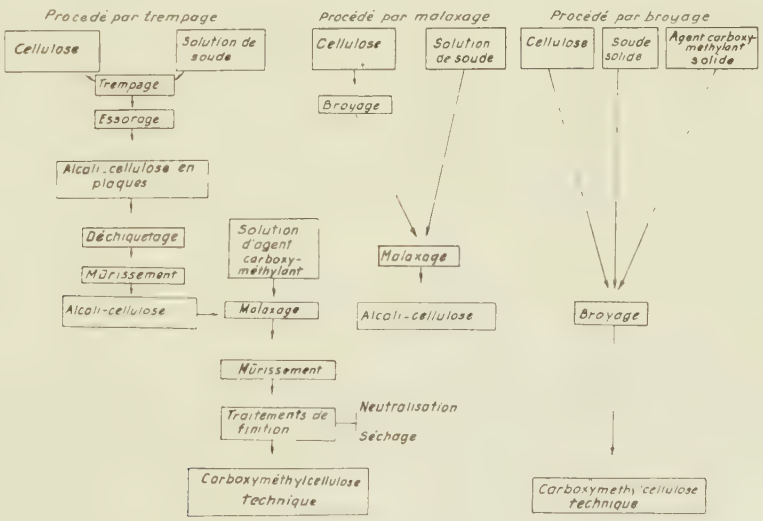
PRÉPARATION DES CARBOXYMÉTHYLCELLULOSES

Principe. — Les carboxyméthylcelluloses se préparent par action de l'acide monochloracétique ou du monochloracétate de sodium sur l'alcali-cellulose :

$$Cell(OH)_3,\ NaOH + CH_2ClCO_2Na \longrightarrow$$
$$Cell(OH)_{3-\delta}(OCH_2CO_2Na)_\delta + (1-\delta)CH_2OHCO_2Na + NaCl + \delta\ H_2O$$

Cette réaction montre que les carboxyméthylcelluloses techniques contiennent deux impuretés principales, le glycolate et le chlorure de sodium. Rappelons que le nombre δ de fonctions alcool substituées par unité celloglucane, $Cell(OH)_3$, est appelé degré de substitution ou en abrégé DS. Le degré de substitution des produits préparés par l'industrie est presque toujours inférieur à l'unité, et le plus souvent est voisin de 0,5.

Réalisation industrielle. — L'examen des brevets montre que la plupart des procédés de fabrication peuvent être rattachés à deux grands procédés, qui ne diffèrent que par la préparation de l'alcali-cellulose. Celle-ci est préparée par trempage [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10] ou par malaxage [11, 12, 13, 14, 15, 16]. L'alcali-cellulose est ensuite soumise à l'action de l'agent carboxyméthylant (acide monochloracétique ou monochloracétate de sodium).



SCHÉMAS DE FABRICATION

(*) Degrés de substitution inférieurs à 1.

Examinons rapidement la succession des opérations de fabrication dans chacun des deux procédés (voir *schémas*).

— Dans le procédé par *trempage*, la cellulose en plaques est plongée dans un excès de solution de soude concentrée, généralement maintenue à la température ambiante. Après une heure environ, l'alcali-cellulose formée est essorée, déchiquetée, puis soumise à un mûrissement de quelques heures. Elle est alors apte à subir la carboxyméthylation.

— Dans le procédé par *malaxage*, la cellulose en plaques est d'abord broyée, puis elle est malaxée pendant un temps variable avec une quantité souvent limitée d'une solution de soude concentrée. Elle est ainsi immédiatement apte à subir la carboxyméthylation.

Nous voyons que le procédé par malaxage est d'une réalisation industrielle beaucoup plus simple que le procédé par trempage. Ceci apparaît clairement par comparaison des *schémas* de fabrication.

— La suite des opérations, commune aux deux procédés, consiste en un malaxage de l'alcali-cellulose avec l'agent carboxyméthylant. Puis, après mûrissement prolongé, suivi éventuellement d'un traitement de finition (séchage ou neutralisation), le produit technique est obtenu.

Le *tableau I* réunit quelques proportions de carboxyméthylations relevées dans les brevets.

On voit que la concentration de la solution alcaline ainsi que le nombre de moles de soude et d'agent carboxyméthylant utilisés sont très variables d'un brevet à l'autre. La deuxième colonne de ce tableau montre que l'eau de la solution alcaline est parfois remplacée en partie par un diluant miscible ou non à l'eau. Les carboxyméthylcelluloses préparées à partir de ces alcali-celluloses auraient des propriétés spéciales. Enfin, d'après la dernière colonne de ce tableau, on voit que la carboxyméthylation est très souvent réalisée en présence d'un excès de soude, ce qui nécessite une neutralisation du produit technique en fin de fabrication.

Tableau I.

Proportions de carboxyméthylation rapportées à 1 mole de cellulose (= 162 *g*).

Procédé de formation de l'alcali-cellulose	Solution alcaline			Agent carboxyméthylant		Excès de soude (moles)	Références
	Solvant	Concentration de la solution (g %)	Soude (moles)	Acide monochloracétique (moles)	Monochloracétate (moles)		
trempage	eau	18	1,83	0,52 à 0,60	—	0,63 à 0,79	[4]
trempage	eau	30	1,83	0,52 à 0,60	—	0,63 à 0,79	[4]
trempage	eau	23	2,2	0,75	—	0,70	[9]
trempage	eau	25	2,42	—	1,98	1,44	[6]
trempage	eau	23	4,24	2,12	—	0	[5]
trempage	eau	18	12,1	—	1,39	10,71	[10]
malaxage	eau + MeOH + 500 cm³ toluène	44,8	1,48	0,60	—	0,28	[16]
malaxage	eau + Et OH	34	2,02	0,72	—	0,58	[13]
malaxage	eau	50	3,15	1,06	—	1,03	[12]
malaxage	eau	50	14,3	3,44 à 5,20	—	3,9 à 7,42	[11]

TRANSFORMATIONS PHYSICOCHIMIQUES DANS LA MASSE CELLULOSIQUE PENDANT LES OPÉRATIONS DE FABRICATION

L'examen des brevets ne permet, ni de préciser quelles réactions ont lieu pendant les opérations successives de fabrication, ni de connaître l'influence du procédé de préparation de l'alcali-cellulose (trempage ou malaxage) sur les propriétés des carboxyméthylcelluloses. Ce sont ces deux problèmes que nous allons examiner maintenant.

I. — Transformations physicochimiques pendant la préparation de l'alcali-cellulose.

Le comportement de la cellulose en milieu alcalin a été très étudié, puisqu'il est à la base de la fabrication industrielle de la viscose. On sait que le mûrissement de l'alcali-cellulose résulte d'une dépoly-

mérisation oxydante de la cellulose. Cette dépolymérisation peut donc être repérée en mesurant simultanément le degré de polymérisation de la cellulose, ou sa viscosité intrinsèque, [η], dans la cuprié thylènediamine [17], et son acidité en carboxyles, CO_2H, [18]. Nous avons utilisé conjointement ces deux dernières méthodes.

— Dans une première série de mesures, nous avons trouvé que la dépolymérisation oxydante de l'alcali-cellulose, au cours de sa formation par malaxage, est environ vingt fois plus rapide que celle qui a lieu pendant le mûrissement de l'alcali-cellulose.

— Nous avons ensuite essayé de mettre en évidence l'influence du procédé de préparation de l'alcali-cellulose sur les propriétés des carboxyméthylcelluloses. Pour cela nous avons préparé deux alcali-celluloses chimiquement identiques, l'une par trempage, l'autre par malaxage, en choisissant les temps de trempage puis de mûrissement et de malaxage que nous avons rencontrés le plus fréquemment dans les brevets, à savoir :

— *Trempage* : 1 h de trempage + 3 h de mûrissement à 25 °C.

— *Malaxage* : 2 h de malaxage à 25°C.

Ces deux alcali-celluloses ont été analysées ([η] et CO_2H), puis carboxyméthylées dans un petit malaxeur de laboratoire du type Werner. Les carboxyméthylcelluloses obtenues ont été ensuite purifiées par lavage au méthanol aqueux puis analysées. Nous avons mesuré leur viscosité intrinsèque, [η], leur viscosité, η à 1 % en solution aqueuse à 25°C, puis leur degré de substitution, DS, [18]. Les résultats de toutes ces mesures sont donnés dans le *tableau II*.

Tableau II.

Alcali-celluloses (*) → Carboxyméthylcelluloses					
Procédé de préparation	[η]	CO_2H (m équiv.-g, %)	[η]	η	DS
Trempage.....	4,70	3,30	3,06	130	0,47
Malaxage.....	3,15	4,23	2,30	45	0,51

(*) Composition chimique : 100 g cellulose + 370 g de solution de soude à 38 %.

Nous voyons que les alcali-celluloses préparées par malaxage sont plus dépolymérisées que celles préparées par trempage. Après carboxyméthylation, il en résulte une différence importante dans la viscosité des solutions aqueuses. Comme les carboxyméthylcelluloses sont employées principalement comme épaississants, il en résulte que les produits préparés par trempage présenteront une valeur commerciale supérieure à ceux préparés par malaxage. Il convient de remarquer ici que la différence de viscosité entre les produits préparés par les deux procédés est due également à une autre raison. En effet, on sait que la solubilité de la cellulose dans les solutions alcalines est loin d'être négligeable : elle est de 8,5 % en 1 h pour la cellulose utilisée dans cette étude. Mais cette fraction soluble est formée de chaînes très courtes qui, une fois carboxyméthylées, donneront une fraction de basse viscosité. Or, cette fraction de basse viscosité subsiste uniquement dans les produits préparés par malaxage. Dans les produits préparés par trempage, les chaînes très courtes, solubles dans la solution alcaline, ont été éliminées au cours de l'essorage de l'alcali-cellulose. On voit que l'essorage, qui suit le trempage de l'alcali-cellulose, purifie celle-ci et contribue à élever la viscosité des produits préparés par ce procédé.

II. — Transformations physicochimiques pendant le malaxage de l'alcali-cellulose avec l'agent carboxyméthylant puis pendant le mûrissement.

Nous avons ensuite essayé de préciser quelles réactions ont lieu dans la masse cellulosique après l'addition de l'agent carboxyméthylant et pendant le mûrissement. Nous avons utilisé pour cette étude, comme pour la précédente, un petit malaxeur de laboratoire. Les résultats sont les suivants :

— Pendant le malaxage de l'alcali-cellulose avec l'agent carboxyméthylant, la dépolymérisation oxydante de la cellulose se poursuit, quoiqu'en s'atténuant progressivement. C'est pratiquement la seule réaction qui a lieu pendant cette opération industrielle. On voit que le but de cette opération est d'obtenir un mélange homogène d'alcali-cellulose et d'agent carboxyméthylant.

— Pendant le mûrissement, au contraire, la carboxyméthylation de la cellulose a lieu en totalité. Cette dernière partie de la fabrication devrait donc être appelée carboxyméthylation au lieu d'être désignée incorrectement sous le nom de mûrissement.

On pourrait objecter que ces résultats sont particuliers aux conditions de fabrication que nous avons étudiées. Il n'en est rien et nos conclusions doivent être considérées comme tout a fait générales. En effet, nous avons provoqué par des moyens variés (augmentation de la concentration de la solution alcaline, addition très rapide de l'agent carboxyméthylant, etc.) la carboxyméthylation pendant le malaxage. Chaque fois que cette réaction a lieu, elle entraîne une agglomération rapide de la masse cellulosique — agglomération qui d'une part empêche de prolonger le malaxage, et d'autre part conduit à un produit inutilisable. Or, tous les brevets signalent que le malaxage de l'alcali-cellulose avec l'agent carboxyméthylant dure entre 2 et 10 h [7, 9]. Ce malaxage prolongé conduit ensuite à un produit d'aspect satisfaisant. Il est donc incompatible avec une agglomération de la masse cellulosique dans les appareils, donc avec une carboxyméthylation pendant le malaxage, ce qui vient à l'appui de nos conclusions précédentes.

VERS UNE SIMPLIFICATION IMPORTANTE DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS...

Après avoir étudié les différentes solutions industrielles, proposées pour carboxyméthyler la cellulose, nous avons essayé de mettre au point un nouveau procédé de fabrication. L'objet de nos recherches était une préparation économique des carboxyméthylcelluloses par un procédé qui permette en même temps d'éviter les traitements de finition : neutralisation et séchage.

— Pour éviter une neutralisation finale, nous avons choisi des proportions stœchiométriques de soude et d'acide monochloracétique, soit : $2NaOH + 1CH_2ClCO_2H$ par unité $Cell(OH)_3$.

— Pour éviter un séchage nous avons cherché à réduire au maximum la teneur en eau de la masse réagissante. Nous avons trouvé que, pour que la carboxyméthylation ait lieu en présence de très peu d'eau, il suffit d'augmenter l'efficacité du malaxage, c'est-à-dire de réaliser un broyage de la masse réagissante.

Réalisation. — Nous avons obtenu les résultats les plus satisfaisants avec un broyeur à billes (microbroyeur Dangoumeau). Avec cet appareil, nous avons pu réduire au maximum la teneur en eau de la masse réagissante, c'est-à-dire que la carboxyméthylation de la cellulose devient possible avec de la soude solide et de l'acide monochloracétique solide [20].

Exemple. — 5 parties de cellulose — 2,5 parties de soude solide — 2,9 parties d'acide monochloracétique solide sont broyées pendant 20 mn. Après un mûrissement de 24 h le produit présente un degré de substitution égal à 0,5 et une teneur en eau égale à 15 %, alors qu'avant mûrissement son degré de substitution était égal à 0,48. On voit que le mûrissement peut être supprimé. La viscosité en solution aqueuse des carboxyméthylcelluloses préparées par ce procédé est du même ordre de grandeur que la viscosité des carboxyméthylcelluloses préparées par malaxage.

Cependant les avantages de ce procédé sur tous les autres procédés sont multiples.

1° Simplification très importante de la fabrication (voir *schémas*).

2° Rapidité de la fabrication : 20 mn suffisent. Rappelons que 5 h de malaxage, par exemple, sont nécessaires pour préparer une carboxyméthylcellulose (et à ces 5 h de malaxage s'ajoutent encore une vingtaine d'heures de mûrissement).

3° Obtention directe d'un produit sec (15 % d'eau environ). En effet, les produits obtenus par les autres procédés contiennent en moyenne 40 % d'eau.

4° Obtention directe des carboxyméthylcelluloses sous forme d'une poudre très fine, alors que les produits préparés par les autres procédés se présentent sous forme de flocons.

CONCLUSION

Une étude des conditions industrielles dans lesquelles sont préparées les carboxyméthylcelluloses nous a permis de préciser les différentes transformations physicochimiques qui ont lieu dans la masse réagissante au cours des opérations successives de fabrication. Nous avons également mis en évidence l'influence du procédé de préparation de l'alcalicellulose (trempage ou malaxage) sur les propriétés des corboxyméthycelluloses. Enfin nous avons montré que la préparation industrielle des carboxyméthycelluloses doit pouvoir être simplifiée considérablement en faisant appel à un broyage intense de la masse réagissante au cours de la carboxyméthylation.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Jansen E., Brev. allem., n° 332 203, 1921.
[2] Hader R. et coll., *Ind. and Engng Chem.*, 1952, **44**, 2803.
[3] Hollabaugh C. et coll., *Ind. and Engng Chem.*, 1945, **37**. 943.
[4] Lilienfield L., Brev. amér., n° 1 682 292, 1928.
[5] Traill D. et Brown S., *Final Report*, 1946, **22 A**, 486.
[6] Brown S. et Thomson G., *J. Soc. Chem. Ind.*, 1950, 89.
[7] Katsuura K. et Saito A., *J. Soc. Text. Cell. Jap.*, 1950, **6**, 268.
[8] Klug E. et Tinsley J., Brev. amér., n° 2 517 577, 1950.
[9] Hodge R., Downing J. et Drewit J., Brev. angl., n° 686 001, 1953.
[10] Coolings W., Freeman R. et Anthonisen R., Brev. amér., n° 2 278 612, 1952.
[11] Dreyfus H., Brev. angl., n° 343 521, 1929.
[12] Waldeck F., Brev. amér., n° 2 510 355, 1950.
[13] Rigby C., Brev. amér., n° 2 607 772, 1952.
[14] Branan W. et Deseti G., Brev. amér., n° 2 636 879, 1953.
[15] Walecka J., *Tappi*, *New York*, 1956, **39**, 458.
[16] Paddinson O. et Sommers R., Brev. angl., n° 772 183, 1957.
[17] Martin A., *Tappi*, *New York*, 1951, **3 4**, 363 ; voir *Tappi*, *New York* T 230-sm50.
[18] Wilson K., *Svensk Papp. Tidning*, 1948, **51**, 45.
[19] Pacault A. et Bouttemy M., *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 663.
[20] Bouttemy M. et Pacault A., Brevet.

CHAIX-PARIS. — 1442-HA 166-6-61.

Préparation des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution (*)

Après un examen des différents problèmes posés par la préparation des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution, deux procédés de préparation en milieu liquide de ces dérivés cellulosiques sont décrits. A l'occasion de ces recherches il est montré que le rendement de la carboxyméthylation dépend du degré de polymérisation de la cellulose. Cette réaction est comparée aux autres réactions d'éthérification de la cellulose.

I. — Introduction.

Les éthers cellulosiques de hauts degrés de substitution, contrairement aux esters correspondants, sont relativement difficiles à préparer. En une éthérification, le degré de substitution atteint est pratiquement toujours inférieur à l'unité. Pour obtenir des éthers plus substitués, il faut faire appel à deux techniques particulières :

— La première consiste à renouveler plusieurs fois la réaction d'éthérification sur le même échantillon (1, 2, 3).

— La seconde consiste à partir de celluloses de bas degrés de polymérisation qu'une seule éthérification transforme en éthers de degrés de substitution élevés. En pratique cette seconde technique revient à éthérifier soit un acétate de cellulose (4, 5, 6, 7), soit une cellulose ayant subi au préalable un prétraitement dépolymérisant (8).

Éthérification et carboxyméthylation.

L'éthérification introduit généralement dans la cellulose un groupement hydrophobe (par exemple méthyle ou éthyle) — groupement qui lui confère une insolubilité dans l'eau d'autant plus marquée que l'éthérification est plus complète. Par suite la purification des éthers cellulosiques de hauts degrés de substitution se fera très simplement en épuisant, avec de l'eau chaude, le mélange impur obtenu après éthérification.

La carboxyméthylation, par contre, introduit dans la cellulose un groupement hydrophile et par suite la solubilité des carboxyméthylcelluloses dans l'eau et dans leurs précipitants usuels (solutions hydro-alcooliques) devient d'autant plus importante que leur degré de substitution est plus élevé. Il en résulte que quand leur degré de substitution s'élève il devient de plus en plus difficile de les séparer de leurs impuretés (chlorure et glycolate de sodium) C'est sans doute une des raisons pour laquelle la préparation des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution a été l'objet de très peu de recherches contrairement à la préparation des éthers cellulosiques correspondants.

II. — Travaux antérieurs.

Dès 1924, Chowdhury (9) montrait que l'on peut obtenir des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution en faisant appel à des carboxyméthylations successives. Quelques années plus tard, Dreyfus (10) prenait un brevet de fabrication des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution : par carboxyméthylations successives dans un malaxeur il obtenait un composé soluble dans l'acétone qu'il considérait comme une tricarboxyméthylcellulose. En 1950, Laughlin et Herbst (11) reprirent le travail de Dreyfus et montrèrent que le produit qu'il avait obtenu ne devait pas présenter un degré de substitution supérieur à 2. Puis, par exploitation de la même méthode, ces auteurs parvenaient en 15 carboxyméthylations à un degré de substitution égal à 2,80. Enfin, en 1958, dans une étude de la préparation d'une série de carboxyméthylcelluloses de degrés de substitution inférieurs à 2, Hayakawa et Morita (12) ont montré que le rendement de la carboxyméthylation est pratiquement le même, que la réaction ait lieu en milieu liquide ou en milieu solide (dans un malaxeur).

Il convient également de préciser comment le problème de la purification des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution a été résolu par ces différents auteurs.

Chowdhury (9) puis Hayakawa et Morita (12) précipitent les carboxyméthylcelluloses, à partir des solutions obtenues en fin de réaction, par l'alcool méthylique ou éthylique. Le précipité recueilli est ensuite soumis à une nouvelle carboxyméthylation.

Dreyfus (10) et Laughlin et Herbst (11), par contre, ne purifient pas les carboxyméthylcelluloses entre les traitements carboxyméthylants.

Après le dernier traitement carboxyméthylant Dreyfus dissout le mélange solide qu'il obtient par malaxage dans de l'eau distillée puis précipite les carboxyméthylcelluloses par addition d'acide chlorhydrique en solution alcoolique.

Laughlin et Herbst enfin, se sont limités à purifier très complètement des petites quantités de carboxyméthylcellulose de manière à déterminer avec précision leur degré de substitution. Pour cette détermination ils ont mis au point spécialement une technique de purification qui fait appel à leur transformation en sel de cuivre (13).

Cet examen bibliographique montre que la préparation des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution par malaxage en milieu solide a fait l'objet des travaux les plus importants. Depuis Chodwdhury, seuls Hayakawa et Morita se sont intéressés à la carboxyméthylation en milieu liquide. Il a lieu de remarquer également que la carboxyméthylation de celluloses de bas degrés de polymérisation ne semble avoir été l'objet d'aucune tentative. Pour ces différentes raisons il nous a semblé intéressant d'entreprendre une étude systématique de la préparation des carboxyméthylcelluloses en milieu liquide.

III. — Préparation des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution en milieu liquide.

Précisons tout d'abord que dans ce travail nous avons utilisé uniquement comme agent carboxyméthylant de l'acide monochloracétique et que celui-ci était toujours

(*) Degrés de substitution compris entre 1 et 3.

en quantité stœchiométrique par rapport à la soude, c'est-à-dire dans les proportions 1 CH_2ClCO_2H + 2 NaOH. Nous appellerons rapport carboxyméthylant, le nombre R de moles d'acide monochloracétique par unité celloglucane (Cell $(OH)_3$). Avec cette notation les proportions de carboxyméthylation sont :

$$1\ \text{Cell}(OH)_3 + 2\ R\ NaOH + R\ CH_2ClCO_2H.$$

A. *Étude préliminaire.*

La préparation des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution posant, comme nous l'avons vu, des problèmes de préparation et de purification il est nécessaire de rechercher en premier lieu dans quelles conditions expérimentales la carboxyméthylation se produit avec le meilleur rendement et dans quelles conditions expérimentales la purification des carboxyméthylcelluloses est la plus satisfaisante.

Conditions optima de préparation.

La figure 1 représente les résultats de cette première étude. Les degrés de substitution obtenus sont portés en ordonnées en fonction de la concentration de la solution alcaline *c*, du rapport carboxyméthylant R, et de la température *t*. Le produit initial utilisé dans cette étude était une carboxyméthylcellulose de degré de substitution égal à 0,57.

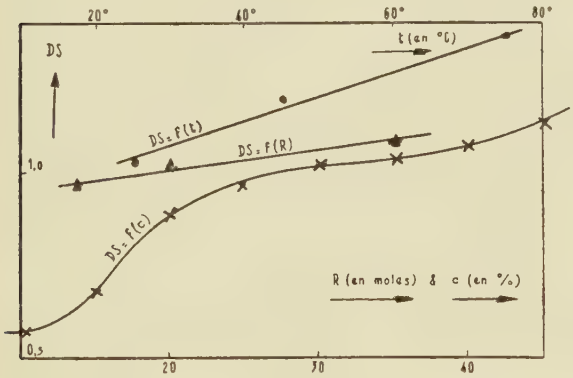


Fig. 1.

Nous voyons que le rendement de la carboxyméthylation augmente en fonction des trois facteurs envisagés. Par suite les conditions que nous appellerons « conditions optima de préparation » consisteront en l'utilisation d'une solution de soude concentrée, d'une rapport carboxyméthylant R élevé, et d'une température de carboxyméthylation élevée (par exemple supérieure à 50 °C).

Conditions optima de purification.

Le problème de la purification des carboxyméthylcelluloses préparées en milieu liquide revient évidemment à celui de la précipitation des carboxyméthylcelluloses à partir du milieu liquide. Mais la présence d'une grande quantité d'impuretés dans ce milieu (chlorure et glycolate de sodium) rend cette précipitation très difficile.

Après avoir examiné différentes techniques de précipitation nous avons retenu le procédé de précipitation sous forme de sel de sodium, par addition d'alcool méthylique (*) et le procédé de précipitation sous forme de sel de cuivre, par addition de nitrate ou de sulfate de cuivre. Les avantages et les inconvénients de ces deux procédés sont les suivants :

Précipitation par addition d'alcool méthylique.

Il faut que le rapport carboxyméthylcellulose/impuretés soit au moins égal à 10 % pour que les impuretés ne soient pratiquement pas entraînées avec le précipité de carboxyméthylcellulose.

On voit que l'inconvénient de ce procédé est qu'il devient inutilisable quand un grand excès d'impuretés se trouve dans le milieu liquide. Il est donc incompatible avec un rapport carboxyméthylant élevé c'est-à-dire avec les conditions optima de préparation.

Par contre le grand avantage de ce procédé est qu'il permet une purification simple et rapide de quantités importantes de carboxyméthylcellulose.

Précipitation par addition d'un sel de cuivre.

L'avantage de ce procédé, dû à Laughlin et Herbst(13), est de permettre une précipitation complète des carboxyméthylcelluloses quel que soit l'excès des impuretés contenues dans le milieu liquide. Ce procédé est donc compatible avec une carboxyméthylation effectuée dans les conditions optima de préparation.

Par contre les inconvénients de ce procédé sont nombreux. Tout d'abord il ne permet de purifier que des petites quantités de carboxyméthylcellulose en une seule opération (*). Il nécessite plusieurs précipitations successives à pH contrôlé et sa longueur, déjà excessive, doit encore être augmentée si l'on veut obtenir des carboxyméthylcelluloses parfaitement pures, comme nous l'avons signalé dans un autre mémoire (14). Enfin, les carboxyméthylcelluloses qui sont purifiées dans ce procédé sous forme de sels de cuivre doivent être retransformées en sels de sodium avant d'être soumises à une nouvelle carboxyméthylation — opération qui augmente encore la longueur de ce procédé.

Nous voyons que les problèmes posés par la préparation des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution diffèrent suivant la technique de précipitation envisagée :

— Dans le cas de la précipitation par l'alcool méthylique, le problème consiste à rechercher le mélange carboxyméthylant à la fois le plus favorable à la carboxyméthylation et à la précipitation ultérieure des carboxyméthylcelluloses par l'alcool méthylique.

— Dans le cas de la précipitation par le sel de cuivre, le problème consiste uniquement à rechercher le mélange carboxyméthylant qui assure à la carboxyméthylation le meilleur rendement.

Après avoir examiné successivement ces deux séries de problèmes, nous avons pu mettre au point deux procédés de préparation des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution. Ces deux procédés ont été spécialement étudiés de manière à satisfaire aux exigences de chaque technique de précipitation.

B. — *Premier procédé.*

(Précipitation par l'alcool méthylique.)

Pour obtenir après carboxyméthylation une solution contenant relativement peu de sels et par suite favoriser la précipitation complète des carboxyméthylcelluloses nous avons utilisé d'une part une solution de soude peu concentrée (20 %) et d'autre part un rapport carboxy-

(*) Nous avons choisi l'alcool méthylique comme précipitant après avoir vérifié que les mélanges alcool méthylique-eau dissolvent mieux les impuretés des carboxyméthylcelluloses que les mélanges alcool éthylique-eau.

(*) En effet, la précipitation des carboxyméthylcelluloses de cuivre est suivie assez rapidement d'une précipitation d'un excès d'hydroxyde de cuivre. Cette précipitation secondaire ne peut être évitée qu'en filtrant très rapidement la solution ce qui empêche de purifier des grandes quantités de carboxyméthylcellulose en une seule opération.

méthylant peu élevé (R = 7,5). La température choisie pour la carboxyméthylation était de 45 °C. Les proportions de carboxyméthylation que nous avons retenues étaient donc les suivantes :

$$1\ \mathrm{Cell(OH)_3} + 15\ \mathrm{NaOH} + 7{,}5\ \mathrm{CH_2ClCO_2H}.$$

Après chaque carboxyméthylation, les carboxyméthylcelluloses formées dans le milieu liquide ont été précipitées par un excès d'alcool méthylique puis soumises à une nouvelle carboxyméthylation.

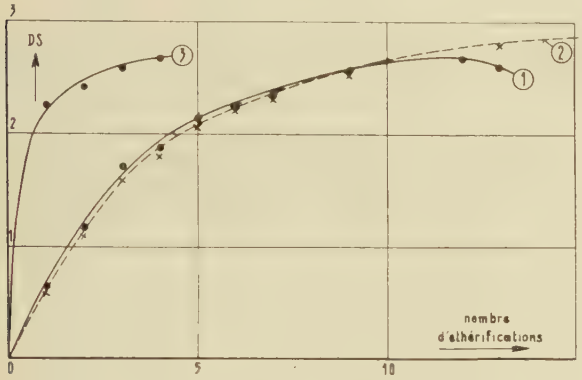


Fig. 2.

—•— ① Carboxyméthylation d'une cellulose (précipitation par MeOH).
- -×- - ② Méthylation d'une cellulose d'après Heuser (15).
—•— ③ Carboxyméthylation d'une cellulose dégradée (précipitation par un sel de cuivre).

La courbe 1 de la figure 2 représente les degrés de substitution atteints à la suite de chaque carboxyméthylation. On remarque que cette courbe est en grande partie confondue avec celle qui représente la méthylation de la cellulose (courbe 2). La carboxyméthylation de la cellulose présente donc d'étroites analogies avec sa méthylation. Cependant, à partir de la dixième éthérification environ, les deux courbes se séparent et le degré de substitution des carboxyméthylcelluloses diminue. Nous avons vérifié que cette diminution du degré de substitution n'est qu'apparente. Elle provient en réalité d'une dissolution sélective des fractions les plus substituées des carboxyméthylacelluloses dans l'alcool méthylique (*). On voit que cette solubilité dans l'alcool méthylique limite à 2,60 le degré de substitution que l'on peut atteindre par ce procédé. Néanmoins pour des degrés de substitution inférieurs à cette valeur, les pertes dues à cette solubilité restent peu importantes; ainsi, après la 12e carboxyméthylation, nous disposions encore de 40 g de carboxyméthylcellulose alors que nous étions partis initialement de 50 g de cellulose.

En résumé ce premier procédé permet de préparer, à la suite d'un grand nombre de carboxyméthylations, des quantités importantes de carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution à l'état pratiquement pur et sous forme de sel de sodium.

C. — *Deuxième procédé.*

(Précipitation par un sel de cuivre.)

N'étant plus limités par le procédé de précipitation à des solutions de soude diluée et à un rapport carboxyméthylant peu élevé nous avons cherché à utiliser les conditions optima de préparation. Nous avons choisi une solution de soude concentrée (50 %), une température de carboxyméthylation égale à 75 °C et un rapport carboxyméthylant élevé.

Les proportions de carboxyméthylation que nous avons retenues étaient les suivantes :

$$1\ \mathrm{Cell(OH)_3} + 340\ \mathrm{NaOH} + 170\ \mathrm{CH_2ClCO_2H}\ (*).$$

I. — *Préparation en une seule carboxyméthylation.*

En carboxyméthylant par ce procédé deux celluloses de viscosité intrinsèque égale à 8,4 et à 29 nous avons obtenu deux carboxyméthylcelluloses dont les degrés de substitution étaient respectivement de 1,18 et de 1,07 — résultat que nous avons trouvé insuffisant compte tenu du grand excès d'acide monochloracétique mis en jeu. Nous avons donc essayé d'augmenter le rendement de la carboxyméthylation en faisant appel à la carboxyméthylation de celluloses dégradées et d'acétates de cellulose. — Échantillons que nous avons préparés nous-mêmes.

La figure 3 représente les résultats de cette étude. En abscisses sont portées les viscosités intrinsèques dans la cupri-éthylènediamine des celluloses dégradées et des acétates de cellulose, en ordonnées sont portés les degrés de substitution obtenus après carboxyméthylation.

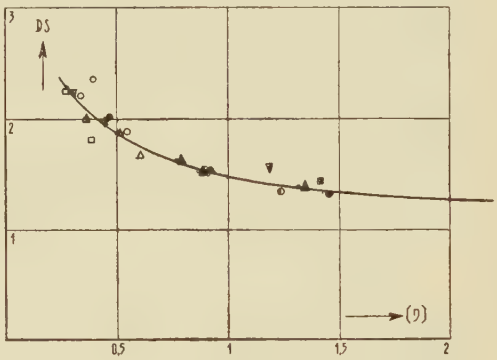


Fig. 3.

Origine de la cellulose	[η] initiale	Celluloses dégradées par hydrolyse	Acétates des celluloses	Acétates dégradés par microbroyage
Coton ...	29	▲	△	◭
Bois	8,4	●	○	◐
Linters...	12,9	▼	▽	
Bois	3,7	■	□	

Il est intéressant de remarquer que tous les résultats expérimentaux se placent sensiblement sur une même courbe quelles que soient la technique de dépolymérisation (microbroyage, hydrolyse ou transformation en acétate de cellulose) et l'origine de la cellulose (coton, linters, bois). Cette courbe montre de manière très nette que le rendement de la carboxyméthylation est d'autant plus grand que la viscosité intrinsèque de la cellulose est plus petite.

Enfin, au point de vue du rendement de la carboxyméthylation, la courbe de la figure 3 montre qu'il suffit de choisir une cellulose de viscosité intrinsèque égale à 0,4 pour atteindre, en une seule réaction, un degré de substitution de 2,2-2,3.

(*) En effet, à partir des solutions méthyliques résiduelles de la 13e précipitation, nous avons pu séparer, sous forme de sel de cuivre, quelques grammes de carboxyméthylcellulose de degré de substitution égal à 2,85 et qui subsistaient à l'état dissous dans ces solutions.

(*) Ces proportions qui peuvent sembler excessives sont en réalité du même ordre de grandeur que celles utilisées dans la préparation des méthylcelluloses (4, 5, 6).

II. — *Préparation par carboxyméthylations successives.*

Dans une dernière étude nous avons cherché à préparer des carboxyméthylcelluloses de degrés de substitution supérieurs à 2,2 en faisant appel à des carboxyméthylations successives. Les résultats de cette étude sont représentés par la courbe 3 de la figure 2. On voit qu'en 4 carboxyméthylations un degré de substitution égal à 2,60 est atteint. Ce résultat a été obtenu à partir d'une cellulose dégradée de viscosité intrinsèque égale à 0,4. En raison des difficultés et de la longueur du procédé de purification (sous forme de sel de cuivre), l'éthérification a été effectuée sur 1 g de cellulose dégradée et n'a pas été poursuivie après la 4e carboxyméthylation.

En résumé ce deuxième procédé permet de préparer, à la suite d'un nombre réduit de carboxyméthylations, des petites quantités de carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution mais dont la purification est longue et délicate. Néanmoins il convient de retenir qu'en 4 carboxyméthylations ce procédé permet d'atteindre un degré de substitution égal à 2,60, résultat qui demandait 12 carboxyméthylations avec le premier procédé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — *Préparation des échantillons de celluloses dégradées.*

Les échantillons de celluloses dégradées et les acétates de cellulose ont été préparés selon Clément et Rivière (16). Comme la cellulose doit être fortement hydrolysée avant d'être acétylée, ceci nous a permis de préparer par le même procédé les celluloses dégradées et les acétates correspondants. Nous avons également fait appel au microbroyage (microbroyeur Dangoumeau) pour dégrader quelques échantillons.

La viscosité intrinsèque de tous nos échantillons a été mesurée en solution dans la cupri-éthylènediamine (17). Dans le cas des acétates de cellulose les mesures de viscosité intrinsèque ont été effectuées non sur les acétates eux-mêmes mais sur leurs celluloses, obtenues après désacétylation en solution alcaline.

II. — *Préparation des carboxyméthylcelluloses.*

Toutes nos carboxyméthylations ont été effectuées dans des erlenmeyers de capacité variable suivant le volume total des réactifs mis en jeu. Les techniques de préparation utilisées dans l'étude préliminaire et dans le premier procédé sont comparables mais diffèrent de celles utilisées dans le deuxième procédé. Nous les examinerons séparément.

a) Étude préliminaire et premier procédé.

L'échantillon de cellulose ou de carboxyméthylcellulose est introduit dans un erlenmeyer puis recouvert par la solution alcaline. La solution est ensuite agitée quelques minutes jusqu'à dispersion ou dissolution complète. Après une heure de repos à la température ambiante la solution est portée dans un thermostat réglé à une température déterminée. Puis l'agitation et reprise tandis que la quantité stœchiométrique d'acide monochloracétique en solution aqueuse à 62 % est versée goutte à goutte. L'agitation et le chauffage sont maintenus pendant 4 h puis la solution est laissée 12 h à la température ambiante.

Les solutions de carboxyméthylcelluloses ainsi préparées ont été étudiées ensuite de la manière suivante :

— Dans l'étude préliminaire un volume de solution calculé de manière à contenir environ 0,7 g de carboxyméthylcellulose était prélevé puis traité par un excès d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre à 10 %. Le précipité de carboxyméthylcellulose de cuivre formé dans ces conditions était ensuite purifié par la méthode de Laughlin et Herbst (11) puis son degré de substitution était mesuré par électrolyse (14).

— Dans le premier procédé de préparation des carboxyméthylcelluloses la totalité de la solution obtenue était traitée par un excès d'alcool méthylique pur. Puis environ 1 g du précipité recueilli était transformé en sel de cuivre, purifié et servait à la mesure du degré de substitution. Le reste du précipité était soumis ultérieurement à une nouvelle carboxyméthylation.

b) Deuxième procédé.

Principe. — De manière à compenser la dilution des solutions au cours de la réaction, nous avons soumis les échantillons de cellulose à l'action successive de 4 mélanges carboxyméthylants A, B, C et D, formés avec des solutions de soude de plus en plus concentrées. Par exemple pour 5 g de cellulose la composition de ces mélanges était la suivante :

Mélanges	Solution alcaline		Acide monochloracétique solide, pulvérulent
	Soude	eau	
	—	—	—
A	100	150	118
B	100	80	118
C	100	50	118
D	123	0	146

Technique. — 5 g de cellulose broyée ou 5 g d'acétate de cellulose en solution dans 100 cm³ d'un mélange acétone- + dioxane (70 + 30 en volumes) sont introduits dans un erlenmeyer de 1 500 cm³ muni intérieurement d'un agitateur rotatif à tige de verre.

L'agitation de la solution, nécessaire pendant toute la préparation, est commencée tandis que l'on introduit la solution alcaline A. L'erlenmeyer est alors porté dans un thermostat réglé à 75 °C. Une fois l'équilibre de température atteint, la première addition d'acide monochloracétique est effectuée. Celui-ci est ajouté toutes les 5 mn par fractions de 10 g environ jusqu'à épuisement de l'acide A.

La solution alcaline B est introduite dans l'erlenmeyer 15 mn après la dernière addition d'acide A. La solution ainsi obtenue est ensuite traitée par des additions successives d'acide B, additions effectuées dans les mêmes conditions que celles de l'acide A.

Les mélanges carboxyméthylants C et D sont ajoutés ensuite dans des conditions identiques.

Après la dernière addition d'acide du mélange D, l'agitation et le chauffage sont encore maintenus pendant 4 h puis la solution est abandonnée une nuit à la température ambiante. En raison de sa teneur élevée en sels, la solution se prend en masse. Il est alors nécessaire de la reprendre par 2 l d'eau distillée pour obtenir une solution qui n'ait plus tendance à cristalliser. Une portion aliquote de cette solution est enfin prélevée et la carboxyméthylcellulose qu'elle contient est précipitée sous forme de sel de cuivre puis son degré de substitution est mesuré par électrolyse (14).

III. — *Transformation des carbométhylcelluloses de cuivre en carboxyméthylcelluloses de sodium.*

Dans le deuxième procédé que nous avons décrit il est nécessaire de transformer les carboxyméthylcelluloses de cuivre en sels de sodium avant de les soumettre à une nouvelle carboxyméthylation.

Pour cette transformation nous avons utilisé la solubilité des carboxyméthylcelluloses de cuivre dans l'ammoniaque. Par électrolyse d'une telle solution le cuivre se dépose et les carboxyméthylcelluloses restent en solution sous forme de sels d'ammonium. Après concentration ce sont ces solutions ammoniacales que nous avons soumises directement à la carboxyméthylation. En effet, dès la première addition de la solution de soude du mélange carboxyméthylant, l'ammoniac est chassé et les carboxyméthylcelluloses restent en solution sous forme de sels de sodium.

IV. — *Mesure des degrés de substitution.*

Toutes nos mesures de degrés de substitution ont été effectuées suivant un procédé que nous avons mis au point et qui fait appel à l'électrolyse des carboxyméthylcelluloses de cuivre en solution ammoniacale. Ce procédé est décrit à l'occasion de l'étude de l'analyse et du degré de substitution (14).

Conclusion.

Une étude systématique de la carboxyméthylation de la cellulose en milieu liquide nous a permis de préciser que le rendement de la carboxyméthylation augmente en fonction de trois facteurs :

1° La température.
2° La concentration de la solution de soude.
3° L'excès d'acide monochloracétique.

Ces résultats, complétés par deux techniques de précipitation des carboxyméthylcelluloses à partir du milieu liquide, nous ont conduit à la mise au point de deux procédés de préparation des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution :

— Le premier permet de préparer, à la suite d'un grand nombre de carboxyméthylations, des quantités importantes de carboxyméthylcellulose.

— Le second permet de préparer, à la suite d'un petit nombre de carboxyméthylations, des petites quantités de carboxyméthylcellulose.

A l'occasion de ces recherches nous avons montré que le rendement de la carboxyméthylation peut être augmenté considérablement par l'utilisation de celluloses de bas degrés de polymérisation.

Tous ces résultats contribuent à rapprocher la carboxyméthylation des autres réactions d'éthérification de la cellulose. Cependant il convient de rappeler que, dans des conditions expérimentales voisines de celles que nous avons étudiées, les autres réactions d'éthérification de la cellulose se produisent avec un meilleur rendement que la carboxyméthylation.

Bibliographie.

(1) W. Denham et W. Woodhouse, *J. chem. Soc.*, 1913, **103**, 1735.
(2) J. Irvine et E. Hirst, *J. chem. Soc.*, 1923, **123**, 518.
(3) G. Johnston, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 1043.
(4) W. Haworth et coll., *J. chem. Soc.*, 1931, 821 ; *J. chem. Soc.*, 1932, 2270 ; *J. chem. Soc.*, 1939, 1885.
(5) K. Hess et H. Muller, *Ann.*, 1926, **450**, 29.
(6) P. Karrer et E. Escher, *Helv. chim. Acta*, 1936, **19**, 1192.
(7) H. Staudinger et coll., *Ber.*, 1934, **67**, 84.
(8) K. Hess, *Z. Angew. Chem.*, 1924, **37**, 999.
(9) J. Chowdhury, *Biochem. Z.*, 1924, **148**, 76.
(10) H. Dreyfus, *B.P.*, 1929, n° 343521.
(11) R. Laughlin et J. Herbst, *Cand. J. Res.*, 1950, **28 B**, 731.
(12) E. Hayakawa et Y. Morita, *Tokyo Kôgyô Shikensko Hôkoku*, 1958, **53**, 37.
(13) R. Laughlin et J. Herbst, *Canad. J. Res.*, 1950, **28 B**, 737.
(14) M. Bouttemy, *Bull. Soc. chim.*, 1960, 887.
(15) E. Heuser, *The chemistry of cellulose*, London, 1947, 384.
(16) P. Clément et Rivière, *Bull. Soc. chim.*, 1937, 869.
(17) A. Martin, *Tappi*, 1951, **34**, 363 ; voir Tappi T 230-sm50.

DEUXIEME PARTIE

ANALYSE ET DEGRÉ DE SUBSTITUTION

ANALYSE ET DEGRÉ DE SUBSTITUTION

Dans nos premières recherches, nous nous sommes intéressé à l'analyse des carboxyméthylcelluloses techniques de bas degré de substitution et à la mesure de leur degré de substitution.

Nous avons ainsi proposé une méthode d'analyse complète des produits techniques, puis deux méthodes de mesure du degré de substitution. La première fait appel à la calcination du sel de sodium des carboxyméthylcelluloses alors que la seconde utilise le dosage alcalimétrique par retour de l'acide carboxyméthylcellulose.

Ces trois méthodes permettent de réaliser des contrôles industriels de fabrication à la fois simples, rapides et précis [1].

L'étude des dérivés de hauts degrés de substitution que nous avons préparés a nécessité la mise au point de méthodes nouvelles applicables quel que soit le degré de substitution. Nous avons proposé successivement une méthode par oxydation chromique ([2]) que l'on peut considérer comme une semi-microméthode, puis une méthode par électrolyse du sel de cuivre [3].

Nous examinerons uniquement ces deux dernières méthodes.

METHODE PAR OXYDATION CHROMIQUE

(Analyse et degré de substitution.)

Une méthode de semi-micro-dosage des carboxyméthylcelluloses et une méthode de mesure de leur degré de substitution sont décrites.

I. — Introduction.

A la suite d'un premier mémoire [4], nous avons mis au point une autre méthode de détermination du degré de substitution. Elle consiste à précipiter le sel de cuivre de la carboxyméthylcellulose et à doser le cuivre. Elle donne des résultats en bon accord avec les deux méthodes déjà décrites, mais la méthode par calcination garde cependant notre préférence.

Nous ne décrirons pas cette nouvelle méthode car, à quelques détails de manipulation près, elle a été publiée récemment par A.Z. Conner et R.W. Eyler [5] [6].

Toujours dans le cadre de notre étude de degré de substitution, nous indiquons aujourd'hui.

a) Une méthode de détermination du degré de substitution des carboxyméthylcelluloses ;

b) Une méthode de dosage quantitatif des carboxyméthylcelluloses.

Ces deux méthodes sont absolument générales, c'est-à-dire s'appliquent à toute carboxyméthylcellulose, quel que soit le métal associé.

II. — Dosage et degré de substitution des carboxyméthylcelluloses.

1° *Principe de ces deux méthodes.*

La cellulose est oxydée quantitativement par le bichromate en solution sulfurique [7]

$$C_6H_{10}O_5 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 5H_2O,$$

mais avec une carboxyméthylcellulose $C_6H_{10}O_5$ $(CH - CO_2M)\delta$ le reste $(CH - CO_2M)$ est également oxydé, entraînant une consommation en bichromate différente (1 g de bicromate oxyde 0,1375 de cellulose ou 0,2326 de radical $(CH - CO_2^-)$. La réaction est la suivante :

$$(CH{-}CO_2^-)\delta + \frac{5}{2}\delta O \rightarrow 2\delta CO_2 + \frac{1}{2}\delta H_2O.$$

μ étant le poids du groupement $CH - CO_2M$, la quantité Q de carboxyméthylcellulose du métal M de degré de substitution δ, oxydée par un gramme de bichromate, est donnée par l'expression :

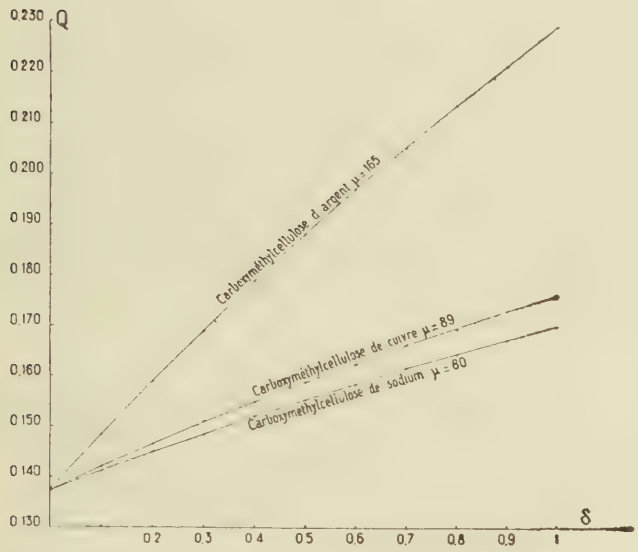
$$Q = \frac{162 + \mu\delta}{\frac{162}{0{,}1375} + \frac{57\,\delta}{0{,}2326}}$$

expression utilisable de deux façons :

Extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*, 1952, 343.

1° Directement pour le dosage quantitatif d'une carboxyméthylcellulose.

2° Indirectement pour la mesure du degré de substitution. Q sera déterminé expérimentalement et il suffira de lire sur la courbe Q = f (δ) (figure) la valeur correspondante de δ.



Précision de ces deux méthodes : le bichromate nécessaire pour la destruction du dérivé cellulosique est donné à 1 % par le dosage volumétrique, et il ressort de l'étude expérimentale que l'erreur commise dans le dosage quantitatif d'une carboxyméthylcellulose est inférieure à 2 %.

L'erreur sur la mesure du degré de substitution est plus importante. Il est à ce sujet intéressant d'étudier la courbe Q = f (δ) pour différentes valeurs de μ (figure). Elle montre nettement que la précision obtenue sur δ sera d'autant plus grande que μ sera plus lourd. Nous avons donc avantage à choisir le sel d'un métal comme l'argent (μ = 165) au lieu du sel de sodium (μ = 80). Pour un même degré de substitution, l'étude du sel de sodium de la carboxyméthylcellulose donne δ à 10 % près alors que l'étude du sel d'argent le donne à 5 % près.

2° *Dosage quantitatif des carboxyméthylcelluloses à l'état précipité ou à l'état dissous.*

(En présence ou non d'un composé non oxydable.)

Seule, la présence d'éléments oxydables peut augmenter la consommation en bichromate, ainsi il faudra éliminer tout composé organique comme le glycolate de soude, fréquent dans les carboxyméthylcelluloses techniques. Le dosage d'une carboxyméthylcellulose en milieu minéral neutre (ClNa, SO_4Na_2, etc.) ou alcalin (NaOH, KOH) donne de très bons résultats.

Détails opératoires : nous suivons, pour la carboxyméthylcellulose, la méthode utilisée par M.W. Bray et T.M. Andrews pour l'oxydation de la cellulose [4]. Environ 0,05 g de produit de degré de substitution connu, ou un volume *v* de solution contenant à peu près cette quantité de produit, sont portés à ébullition pendant trente minutes sous réfrigérant à reflux avec 20 cm³ d'eau, 10 cm³, de bichromate normal et 10 cm³ d'acide sulfurique concentré. Le mélange refroidi est dilué et le bichromate en excès dosé par du sulfate ferreux ammoniacal N/10. Le poids de bichromate manquant multiplié par la constante Q introduite plus haut donne directement le poids de carboxyméthylcellulose présent dans la prise d'essai.

Résultats : nous avons étudié par cette méthode de nombreuses carboxyméthylcelluloses. Les tableaux I et II donnent quelques-uns des résultats obtenus pour un sel de sodium et un sel de cuivre de même degré de substitution (δ = 0,55). Pour ces deux sels, nous avons Q_{Na} = 0,157 et Q_{Cu} = 0,161 d'après la courbe.

Tableau I.

Carboxyméthylcellulose de sodium.

Sel de sodium introduit	Bichromate consommé	Sel de sodium dosé
0,089 g	0,57 g	0,0895 g
0,0583	0,369	0,0580
0,0701	0,450	0,0707
0,0642	0,405	0,0638

Tableau II.

Carboxyméthylcellulose de cuivre.

Sel de cuivre introduit	Bichromate consommé	Sel de cuivre dosé
0,100 g	0,630 g	0,101 g
0,0984	0,610	0,0985
0,0478	0,300	0,0485
0,0675	0,423	0,0685
0,0594	0,373	0,0600
0,0427	0,265	0,0427

3° *Degré de substitution d'une carboxyméthylcellulose à partir de son sel d'argent.*

Nous avons vu que le sel d'argent de la carboxyméthylcellulose permet d'atteindre le degré de substitution avec une précision bien supérieure à celle que l'on pourrait avoir à l'aide de sels comme celui de sodium ou de cuivre. Le

problème ici revient à trouver expérimentalement la valeur de Q. Pour cela il suffit :

1° De peser avec précision un poids d'environ 80 milligrammes de carboxyméthylcellulose pure et sèche.

2° De doser le bichromate nécessaire pour oxyder cette carboxyméthylcellulose par la méthode déjà décrite.

Il reste à donner la préparation de la carboxyméthylcellulose d'argent. Nous avons obtenu des résultats reproductibles en la préparant de la façon suivante.

Le sel de sodium pur est agité pendant trente minutes dans un excès de nitrate d'argent 0,1 N. Le mélange est ensuite filtré sous vide et la carboxyméthylcellulose d'argent lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition totale du nitrate d'argent dans les eaux de lavage. Le sel d'argent lavé à l'alcool puis à l'éther est séché jusqu'à poids constant à 105° : il noircit fortement mais ceci ne gêne nullement le dosage ultérieur au bichromate. Les tableaux III et IV indiquent quelques résultats trouvés pour deux carboxyméthylcelluloses de degrés de substitution 0,61 et 0,52 déterminés par calcination [1].

Tableau III.

Sel d'argent introduit	Bichromate consommé	Q	δ
0,0648 g	0,327 g	0,1985 g	0,615 g
0,0516	0,259	0,199	0,62
0,0575	0,291	0,197	0,595
0,0702	0,355	0,198	0,61

Tableau IV.

Sel d'argent introduit	Bichromate consommé	Q	δ
0,0621 g	0,328 g	0,190 g	0,52 g
0,0605	0,315	0,1925	0,545
0,0756	0,396	0,191	0,53

La méthode proposée est un peu plus longue que la méthode par calcination. Comme pour cette dernière, il faut purifier au préalable la carboxyméthylcellulose par un lavage à l'alcool [1] ; l'attaque par le bichromate est aussi longue que la calcination, seule la préparation de la carboxyméthylcellulose d'argent augmente le temps de la mesure. Par contre cette méthode est mieux adaptée que la précédente à l'étude du degré de substitution de faibles quantités de carboxyméthylcellulose.

III. — Conclusion.

Nous avons proposé deux méthodes de dosage valables pour tous les sels des carboxyméthylcelluloses. Pour la détermination du degré de substitution, nous avons recommandé l'emploi du sel d'argent qui permet d'augmenter la précision de la mesure.

(1) A. Pacault, M. Bouttemy, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, *17*, 663.
(2) M. Bouttemy, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, *19*, 343.
(3) M. Bouttemy, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, *27*, 887.
(4) A. Pacault et M. Bouttemy, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, *17*, 663.
(5) A.-Z. Conner et R.-W Eyler, *Anal. Chem.*, 1950, *22*, n° 9, 1129.
(6) *Soap Perfumery Cosmetics*, juillet 1950, *23*, 7, 132.
(7) M.-W. Bray et T.-M. Andrews, *Ind. Eng. Chem.*, 1923, *15*, 377.

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1960, 887.

MÉTHODE PAR ÉLECTROLYSE

Analyse et degré de substitution

Une méthode de dosage électrolytique du métal dans les carboxyméthylcelluloses de cuivre est mise au point spécialement pour l'étude des produits de hauts degrés de substitution.

I. — Introduction.

Dans toutes les méthodes de mesure du degré de substitution des carboxyméthylcelluloses à partir de leur sel de cuivre, le cuivre est dosé, par un procédé variable suivant les auteurs (1, 2, 3), après destruction du squelette carboné des carboxyméthylcelluloses. Or cette destruction, qui est sans importance quand il s'agit d'un produit industriel de bas degré de substitution, devient un sérieux inconvénient quand il s'agit d'un produit de haut degré de substitution, difficile à préparer même au laboratoire. Ceci nous a conduit à envisager puis à mettre au point une nouvelle méthode de mesure du degré de substitution qui ne présente pas cet inconvénient.

II. — Mesure du degré de substitution par électrolyse.

Principe. — Cette méthode fait appel au dosage électrolytique du cuivre dans une solution ammoniacale de carboxyméthylcellulose de cuivre. Par concentration de la solution ammoniacale résiduelle de l'électrolyse il est possible de recueillir ensuite toute la carboxyméthylcellulose qui a servi à la mesure.

Détails expérimentaux. — Nous supposerons que l'expérimentateur dispose d'un échantillon de carboxyméthylcellulose de haut degré de substitution qu'il vient de transformer en sel de cuivre par la méthode potentiométrique de Laughlin et Herbst (2) (*).

Peser au 1/10e de mg, dans un pèse-filtre, un poids P de sel de cuivre pur et sec. Introduire ce sel dans un bécher de 250 cm³ et le laisser gonfler quelques minutes dans 10 cm³ d'eau distillée. Verser 5 cm³ d'ammoniaque concentrée sur l'échantillon, diluer jusqu'à 80 cm³ environ avec de l'eau distillée et attendre la dissolution complète dans la solution ammoniacale. Compléter ensuite le volume de la solution jusqu'à 200 cm³ puis électrolyser avec une électrode tournante. Pour que l'aspect du dépôt soit satisfaisant la densité de courant doit rester inférieure à 1 ampère/dm². Une fois l'électrolyse terminée, laver la cathode, sans interrompre le courant, à l'eau distillée puis à l'alcool. Sécher enfin l'électrode vers 90 °C puis la peser après refroidissement dans un dessicateur.

La solution résiduelle de l'électrolyse contient la carboxyméthylcellulose et un excès d'ammoniaque que l'on chassera facilement par ébullition. La solution ainsi obtenue peut servir :

— soit à préparer une solution de carboxyméthylcellulose de sodium par addition de la quantité stoechiométrique de soude.

— soit à régénérer la carboxyméthylcellulose de cuivre par application de la méthode potentiométrique de Laughlin et Herbst. Or le sel de cuivre ainsi régénéré peut être de nouveau électrolysé. La méthode que nous proposons permet donc de recommencer plusieurs fois une mesure de degré de substitution sur le même échantillon de carboxyméthylcellulose.

Calculs. — Soit p le poids de cuivre déposé sur la cathode. En appelant λ le poids de cuivre contenu dans 1 g de carboxyméthylcullose ($\lambda = p/P$), le degré de substitution δ, est donné par la relation.

$$\delta = \frac{162\,\lambda}{31{,}8\text{-}88{,}8\,\lambda} \quad \text{avec une erreur} : \frac{d\delta}{\delta} = \frac{d\lambda}{\lambda} \cdot \frac{31{,}8}{31{,}8\text{-}88{,}8\,\lambda}$$

III. — Résultats.

On trouvera dans le tableau suivant les résultats obtenus avec cinq échantillons A, B, C, D, et E de différentes carboxyméthylcelluloses de cuivre. Les degrés de substi-

(*) Cette méthode donne en général des produits d'une pureté satisfaisante; cependant elle ne permet pas d'éliminer certaines impuretés accidentelles comme le fer. Pour cette raison nous recommandons de la compléter par le traitement suivant qui nous a donné d'excellents résultats : après chaque précipitation potentiométrique dissoudre la carboxyméthyl cellulose de cuivre dans un volume minimum d'ammoniaque à 10 %, filtrer sur verre fritté n° 4 et recueillir la totalité du filtrat. Diluer cette solution puis l'acidifier jusqu'à pH 2,5 dans les conditions prescrites par Laughlin et Herbst que l'on suivra ensuite sans aucune modification.

tution ont été mesurés conjointement par électrolyse et par calcination (calcination puis pesée des cendres : méthode de Laughlin et Herbst).

TABLEAU

Échantillons	Degrés de substitution mesurés par	
	Électrolyse	Calcination
A	1,86-1,86	1,89-1,93
B	1,84-1,85	1,89-1,85-1,83
C	2,03-2,01	2,09-2,11
D	2,26-2,28	
	2,27-2,26-2,29 (*)	2,39-2,33
E	2,59-2,60-2,57 (*)	2,73-2,78

(*) Mesures successives sur le même échantillon électrolysé, transformé en sel de cuivre, électrolysé de nouveau, etc...

On voit que la méthode par électrolyse est plus précise que la méthode par calcination. Elle donne des résultats légèrement inférieurs ce qui s'explique parfaitement : en effet les cendres obtenues par calcination sont formées par de l'oxyde CuO et par les cendres de la cellulose. Le degré de substitution calculé d'après le poids total des cendres est donc légèrement supérieur au degré de substitution réel obtenu par électrolyse.

Le tableau ci-dessus montre également que l'électrolyse ne produit aucune décarboxyméthylation comme en témoignent les mesures successives effectuées sur les échantillons D et E.

IV. — Conclusion.

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de mesure du degré de substitution des carboxyméthylcelluloses à partir de leur sel de cuivre. Cette méthode, conçue spécialement pour l'étude des produits de hauts degrés de substitution, présente l'avantage de ne pas détruire les carboxyméthylcelluloses qui peuvent ainsi être étudiées ultérieurement.

Bibliographie.

(1) I. Sakurada, *Z. angew. Chem.*, 1929, **42**, 640.
(2) R. Laughlin et J. Herbst. *Canad., J. Res.*, 1950, **28 B**, 737.
(3) A. Conner et R. Eyler, *Anal. Chem.*, 1950, 25, 1129.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DES CARBOXYMETHYLCELLULOSES

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DES CARBOXYMÉTHYLCELLULOSES

Au cours de notre étude des carboxyméthylcelluloses nous nous sommes intéressé à un grand nombre de propriétés de ces dérivés :

I. — Propriétés des fibres :
— Hydrolyse par l'acide sulfurique [1] [2].
— Décomposition thermique [3] [4].
— Hygroscopicité [3].

II. — Propriétés des solutions :
— Viscosité des solutions aqueuses.
— Anomalies de viscosité.
— Fractions sol et gel en solution.
— Propriétés électrochimiques [5].

Toutes ces propriétés sont examinées en détail dans le mémoire polycopié présenté lors de la soutenance. Nous retiendrons seulement ici quelques-unes des propriétés les plus marquantes des caboxyméthylcelluloses, à savoir :

1° L'hydrolyse des carboxyméthylcelluloses par l'acide sulfurique.

2° La décomposition thermique comparée des celluloses et des carboxyméthylcelluloses.

3° Les propriétés électrochimiques des carboxyméthylcelluloses.

(1) A. Pacault, M. Bouttemy, O. Tanaevsky, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, *19*, 345.
(2) M. Bouttemy, A. Pacault, *La Ricerca scientifica*, ann. 25, 1955 (suppl.).
(3) A. Pacault, M. Bouttemy, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, *17*, 663.
(4) M. Bouttemy, *C.R. Acad. Sc.*, 1955, t. 240, 304.
(5) M. Bouttemy, *C.R. Acad. Sc.*, 1960, t. 250, 2717.

I. — HYDROLYSE DES CARBOXYMETHYLCELLULOSES PAR L'ACIDE SULFURIQUE

Dans toutes les réactions de la cellulose, et par exemple la carboxyméthylation, ce sont les régimes amorphes des fibres qui réagissent préférentiellement. Il en sera de même dans l'hydrolyse de la cellulose par un acide fort. De nombreuses études (1, 2, 3, 4) ont montré que l'hydrolyse a lieu plus facilement dans les régions amorphes qui se trouvent rapidement dégradées en des chaînes courtes dont une partie est même constituée par du glucose. Or, s'il se trouve qu'après carboxyméthylation l'hydrolyse continue à se produire préférentiellement dans les anciennes régions amorphes de la cellulose, on voit que l'étude du degré de substitution des hydrolysats solubles et insolubles devient un moyen d'appréciation de l'homogénéité de la carboxyméthylation à l'intérieur des fibres (*).

L'exploitation de cette idée nous a conduit à mettre au point une technique d'hydrolyse spécialement adaptée à l'étude des carboxyméthylcelluloses. Celle-ci nous a permis principalement de comparer l'homogénéité de substitution des carboxyméthylcelluloses dont l'alcali-cellulose a été préparée par malaxage à celle des carboxyméthylcelluloses dont l'alcali-cellulose a été préparée par trempage.

(*) En réalité, l'expression « régions amorphes » doit être remplacée par « régions accessibles », car la surface des régions cristallines des fibres est susceptible de réagir avec la même facilité que les régions amorphes.

Dans tous les travaux sur l'hydrolyse de la cellulose on utilise généralement l'action de l'acide chlorhydrique 2 à 2,5 N à 100°. Or, Rodet [5] a montré que les résultats obtenus dans ces conditions sont comparables à ceux que l'on obtient à la température ambiante avec de l'acide sulfurique 10 N. Cette dernière technique semble donc à retenir puisqu'à chaud, en présence d'acide sulfurique concentré, Eyler, Klug et Diephnis [6] ont montré que les groupements carboxyméthyles sont hydrolysés et se transforment quantitativement en acide glycolique. Cependant rien ne prouve qu'à la température ambiante une partie des groupements carboxyméthyle ne se transforme pas déjà en acide glycolique. C'est ce que nous allons chercher à préciser en premier lieu.

HYDROLYSE ET DECARBOXYMETHYLATION

Des échantillons de 1,5 g environ d'une carboxyméthylcellulose purifiée, de degré de substitution égal à 0,50 ont été hydrolysés à différentes températures par immersion dans 10 cc d'acide sulfurique 10 N. Les solutions sulfuriques ont été ensuite épuisées par de l'éther solvant de l'acide glycolique. Enfin, après concentration des solutions d'éther, nous avons recherché si elles contenaient de l'acide glycolique par chromatographie sur papier. Parmi les diffé-

rents mélanges solvants proposés par STARK [7] nous avons choisi le mélange G (*) pour lequel l'acide glycolique présente un Rf égal à 0,59. Nous nous sommes limités à une détermination qualitative de l'acide glycolique. En fonction du temps et de la température d'hydrolyse, l'examen des chromatogrammes nous a donné les résultats suivants :

TABLEAU I.

Température d'hydrolyse	Temps d'hydrolyse		
	3 heures	24 heures	48 heures
30°	Rien	Rien	Rien
40°	—	—	—
50°	—	—	—
60°	—	—	—
65°	—	—	Spot décelable
70°	—	Spot décelable	Spot net
75°	—	Spot décelable	Spot très net
80°	Spot décelable	Spot net	Spot très net

Nous voyons que la décarboxyméthylation ne commence à devenir sensible qu'à partir de 65° C. Au voisinage de la température ambiante, l'hydrolyse des carboxyméthylcelluloses ne pourra donc consister qu'en une coupure des chaînes cellulosiques analogue à celle qui se produit pour la cellulose.

HYDROLYSE DES CARBOXYMETHYLCELLULOSES A 25° C

A la suite des résultats précédents, nous avons retenu la technique d'hydrolyse de Rodet — c'est-à-dire à 25° C avec de l'acide sulfurique 10 N — pour l'étude des carboxyméthylcelluloses. Bien que les produits que nous avons étudiés aient un degré de substitution peu élevé (DS $\sim$ 0,5), nous avons vu qu'ils présentent des propriétés différentes de celles de la cellulose. Il est donc nécessaire de donner quelques précisions sur leur préparation, sur la technique d'hydrolyse et enfin sur l'analyse de leurs hydrolysats.

DETAILS EXPERIMENTAUX

Préparation des échantillons.

La plupart des échantillons ont été préparés par les divers procédés décrits dans la première partie ; c'est-à-dire à partir d'une alcali-cellulose formée par malaxage ou par trempage. Leur procédé de préparation et leurs caractéristiques : viscosité intrinsèque, degré de substitution, seront précisés à l'occasion de chaque étude. Tous les échantillons que nous avons étudiés ont été transformés au préalable en acides carboxyméthylcelluloses par la méthode d'Eyler [6], méthode qui permet de conserver la structure fibreuse des carboxyméthylcelluloses.

Technique d'hydrolyse.

Chaque acide carboxyméthylcellulose est divisé en de nombreux échantillons d'un poids voisin de 1,5 g pesés au 1/10e de mg dans un pèse-filtre. Les échantillons pesés sont placés chacun dans un bécher de 50 cc recouvert d'un verre de montre. Puis 10 cc d'acide sulfurique 10 N sont versés sur chaque échantillon tandis que les béchers qui les contiennent sont plongés dans un thermostat réglé à 25° C au 1/10e de degré.

Analyse des hydrolysats.

Après un temps d'hydrolyse déterminé, par exemple deux heures, deux béchers sont enlevés du thermostat. Les hydrolysats sont immédiatement filtrés sur un verre fritté n° 3 puis lavés à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus de réaction acide. Certains hydrolysats, très gonflés, sont infiltrables, ils sont alors centrifugés et les liqueurs surnageantes sont rejetées. Les résidus sont ensuite dispersés dans un excès d'alcool méthylique aqueux (50 : 50 en volumes) puis filtrés et lavés sur verre fritté n° 3, toujours à l'alcool méthylique aqueux, jusqu'à disparition complète de l'acidité des eaux de lavage.

Le premier hydrolysat est enfin lavé à l'alcool méthylique pur, à l'éther, puis séché à 105° C et pesé.

Soient S le pourcentage d'acide carboxyméthylcellulose qui est passé en solution et 100—S le pourcentage d'acide carboxyméthylcellulose résiduel, calculés d'après le poids d'acide pesé avant et après hydrolyse.

Le second hydrolysat est dissous dans un léger excès de soude puis transformé potentiomé-

(*) Phénol 3 g, eau 1 cc, 90 %, acide formique à 1 %.
Révélation : séchage à 100° C pendant quarante-cinq minutes.

triquement en sel de cuivre par la méthode d'Eyler [6]. Après séchage sous vide à la température ambiante, cet hydrolysat est utilisé soit à la mesure de la viscosité intrinsèque, soit à la mesure du degré de substitution. Le degré de substitution de la fraction S est calculé par différence entre le degré de substitution que l'acide présentait initialement et le degré de substitution mesuré. S'il reste de l'acide sulfurique dans l'acide carboxyméthylcellulose, celui-ci noircit au cours du séchage à 105° C. Lorsque ceci se produit ou même si une coloration brunâtre apparaît, la manipulation est recommencée : S et 100—S sont alors déterminés sur un autre prélèvement d'acide carboxyméthylcellulose.

Etude de l'homogénéité de substitution des carboxyméthylcelluloses.

A) CARBOXYMÉTHYLCELLULOSES DONT L'ALCALICELLULOSE A ÉTÉ PRÉPARÉE PAR MALAXAGE.

I. — *Caractéristiques des carboxyméthylcelluloses étudiées.*

Nous avons préparé par malaxage (voir première partie), trois carboxyméthylcelluloses en appliquant le même procédé de carboxyméthylation à trois celluloses d'origine différente. Les caractéristiques de ces celluloses et de leurs carboxyméthylcelluloses sont les suivantes :

TABLEAU II.

Celluloses		Carboxyméthylcellulose			
Origine	$[\eta]$	Numéro repère	DS	$[\eta]$	η
Châtaignier .	4,70	1	0,53	2,5	48
Pin	4,95	2	0,52	3,0	108
Linters	8,66	3	0,55	5,2	310

Les abréviations $[\eta]$, η et DS ont la même signification que dans les parties précédentes de ce travail, savoir :

$[\eta]$: viscosité intrinsèque dans la cuprié thylène-diamine.

η : viscosité d'une solution aqueuse à 1 % en c.p., à 25° C.

DS : degré de substitution.

II. — *Résultats.*

L'étude des hydrolysats solubles et insolubles des acides 1,2 et 3 nous a donné les résultats suivants :

TABLEAU III.

	Acide n° 1				Acide n° 2				Acide n° 3			
	Hydrolysat soluble		Hydrolysat insoluble		Hydrolysat soluble		Hydrolysat insoluble		Hydrolysat soluble		Hydrolysat insoluble	
Temps en heures	S	DS	100-S	DS	S	DS	100-S	DS	S	DS	100-S	DS
0	0	—	100	0,53	0	—	100	0,52	0	—	100	0,54
5	7	0,67	93	0,52	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	11	0,68	89	0,50	3,3	0,82	96,7	0,53
10	10	0,80	90	0,50	—	—	—	—	6	0,86	94	0,52
20	16	0,79	84	0,48	16	0,84	84	0,46	13,8	0,73	86,2	0,51
30	21	0,80	79	0,46	21	0,82	79	0,44	23	0,67	77	0,50
40	26	0,62	84	0,44	28	0,78	72	0,42	32	0,65	68	0,49
50	29	0,80	71	0,42	30	0,78	70	0,41	37	0,72	63	0,44
55					35	0,76	65	0,39	41,2	0,73	58,8	0,41

Nous voyons que les trois acides carboxyméthylcelluloses passent progressivement en solution et que le pourcentage S qui se dissout présente un degré de substitution plus élevé que celui de l'acide hydrolysé. La fraction soluble dans l'acide sulfurique est, dès le début de l'hydrolyse, constituée par des chaînes très courtes comme on le voit d'après les résultats suivants obtenus en étudiant les hydrolysats solubles de l'acide carboxyméthylcellulose n° 1 :

Temps en heures	0	5	10	24	48
S	0	7	10	16,1	28,2
$[\eta]$	—	0,55	0,56	0,48	0,40

Ces fractions ont été recueillies après neutralisation des solutions sulfuriques puis précipitation potentiométrique sous forme de sel de cuivre.

En prolongeant l'hydrolyse des trois acides carboxyméthylcelluloses au-delà de 50 heures, la dissolution des fractions fortement substituées S continue jusqu'à isoler finalement un hydrolysat insoluble analogue à de la cellulose, par exemple pour l'acide n° 1 l'hydrolysat insoluble après quinze jours d'hydrolyse présente un degré de substitution égal à 0,05.

La figure n° 1 représente le pourcentage 100—S de l'hydrolysat de cet acide insoluble dans l'acide sulfurique 10 N et sa viscosité in-

trinsèque en fonction du temps exprimé en jours. L'existence d'une limite de la viscosité intrinsèque, $[\eta] \sim 0{,}5$, rapproche le comportement de cet acide de celui que présente la cellulose dans les mêmes conditions [5]. Sur la figure 1, nous avons également représenté la viscosité intrinsèque de la cellulose n° 1 dégradée (*) puis hydrolysée dans les mêmes conditions. La viscosité intrinsèque de la cellulose n° 1 tend vers la même limite que celle de l'acide n° 1. Il s'agit donc bien d'une fraction d'origine purement cellulosique que l'hydrolyse de l'acide isole en dissolvant sélectivement les régions les plus carboxyméthylées des fibres.

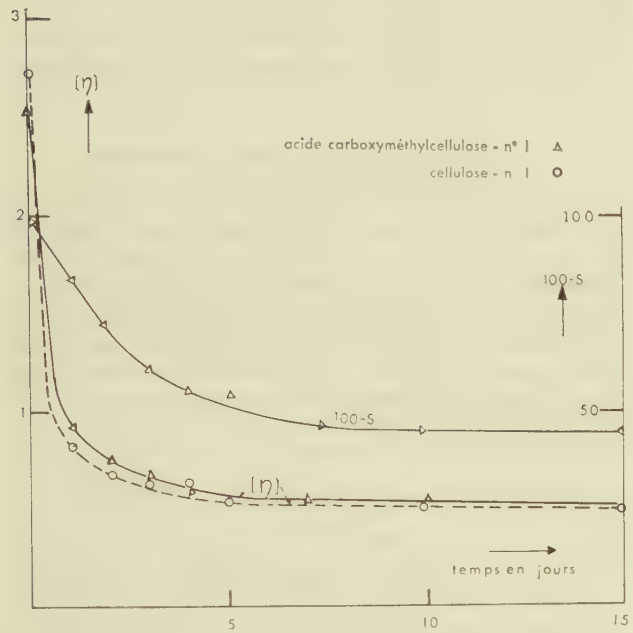


Figure n° 1.

(*) Dans les mêmes conditions que celles de la préparation de la carboxyméthylcellulose n° 1 : malaxage de cinq heures avec de la soude à 38 %.

Ces résultats montrent qu'il existe une hétérogénéité de substitution importante dans les carboxyméthylcelluloses préparées à partir d'une alcali-cellulose de malaxage.

Les régions les plus accessibles des fibres présentent un degré de substitution élevé (environ 0,7, 0,8) tandis que les régions moins accessibles ou « cristallines » ne sont pratiquement pas substituées.

B) Carboxyméthylcelluloses dont l'alcalicellulose a été préparée par trempage.

1. *Caractéristiques des carboxyméthylcelluloses étudiées.*

Nous avons étudié deux acides carboxyméthylcelluloses. Le premier « A » a été préparé par nous à partir de la cellulose de châtaignier qui nous a servi à préparer l'acide carboxyméthylcellulose n° 1. Le second « B » est un produit commercial. Comme cette hydrolyse a été étudiée également par Timell [8], nous citerons ses résultats (C). Les caractéristiques des trois acides carboxyméthylcelluloses sont les suivantes :

Tableau III.

Celluloses		Carboxyméthylcelluloses			
Origine	$[\eta]$	Lettre repère	DS	$[\eta]$	η
Châtaignier.	4,70	A	0,52	3,8	200
—	—	B	0,54	3,3	150
Linters ——	—	C	0,58	6,3	?

2. *Résultats.*

L'étude des hydrolysats solubles et insolubles nous a donné les résultats suivants :

	Acide A				Acide B				Acide C			
	Fraction soluble		Fraction insoluble		Fraction soluble		Fraction insoluble		Fraction soluble		Fraction insoluble	
Temps en heures	S	DS	100—S	DS	S	DS	100—S	DS	S	DS	100—S	DS
0	0	0,52	100	0,52	0	0,54	100	0,54	0	—	100	0,58
5	22	0,52	78	0,52	20	0,54	80	0,54	24	0,58	76	0,58
10	31	0,52	69	0,52	28	0,54	72	0,54	37,5	0,58	62,5	0,58
20	42	0,52	58	0,52	38	0,54	62	0,54	50	0,62	50	0,54
30	—	—	—	—	—	—	—	—	63,6	0,62	36,4	0,516
40	53	0,52	47	0,52	47	0,54	53	0,54	69	—	31	—
50	—	—	—	—	50	0,54	50	0,54	72,7	—	27,3	
70	—	—	—	—	—	—	—	—	75,5	0,65	24,5	0,356

Nous voyons que les trois acides carboxyméthylcelluloses passent rapidement en solution et, contrairement aux acides 1, 2 et 3, le pourcentage S qui passe en solution présente un degré de substitution égal à celui de l'acide hydrolysé. Par contre, la fraction soluble dans l'acide sulfurique est, dès le début de l'hydrolyse — et comme pour les acides 1, 2 et 3 — constituée par des chaînes très courtes — comme le montrent les résultats suivants obtenus en étudiant les hydrolysats solubles de l'acide carboxyméthylcellulose A.

Tableau V.

Temps en heures	0	5	10	16	24
S	0	22	31	36	47
$[\eta]$	—	0,42	0,45	0,32	0,35

Mais il s'agit là de la seule analogie entre ces deux types d'hydrolyse. En effet, en prolongeant l'hydrolyse au-delà de cinquante heures les acides A, B et C arrivent à se dissoudre totalement dans l'acide sulfurique. Enfin, les hydrolysats insolubles de ces acides gonflent toujours fortement dans l'acide sulfurique, ce qui les distingue de ceux que nous avons étudiés précédemment.

Au point de vue de l'homogénéité de la substitution, les résultats du tableau IV montrent incontestablement que les carboxyméthylcelluloses dont l'alcali-cellulose a été préparée par trempage sont relativement homogènes. Les régions les plus accessibles des fibres présentent un degré de substitution égal à celui des régions les moins accessibles et c'est uniquement dans ces dernières qu'une légère hétérogénéité semble se rencontrer.

C) Origine de ces différences.

Comme la préparation des carboxyméthylcelluloses 1, 2, 3 et A, B, C ne diffère que par l'alcalicellulose, c'est évidemment à ce stade qu'il faut rechercher l'origine des différences d'homogénéité de substitution.

D'après Coward [9], 100 g de cellulose absorbent 251 g de solution de soude à 37,5 %. Or, dans la préparation des alcali-celluloses par malaxage (voir I^re^ partie), nous avons utilisé seulement 130 g de solution de soude à 37,5 % pour 100 g de cellulose. Cette quantité de solution alcaline est insuffisante pour que celle-ci pénètre convenablement à l'intérieur des régions les moins accessibles des fibres. Après carboxyméthylation, il en résultera d'importantes inégalités de substitution à l'intérieur des fibres.

Par contre dans le procédé de trempage (et même si le pressage des fibres réduit l'alcalicellulose à la même composition pondérale), toutes les régions des fibres auront été imprégnées par la solution alcaline. Les produits préparés à partir de ces alcali-celluloses se carboxyméthyleront donc plus régulièrement que les précédents.

L'hétérogénéité de substitution est donc inhérente au procédé de préparation de l'alcalicellulose par malaxage.

Etude complémentaire de l'hydrolyse.

Jusqu'à présent, nous avons caractérisé l'hydrolyse des carboxyméthylcelluloses par l'étude du degré de substitution et de la viscosité intrinsèque des hydrolysats solubles et insolubles dans l'acide sulfurique. Nous allons maintenant essayer de pousser plus loin cette étude de l'hydrolyse en séparant les hydrolysats solubles et insolubles en plusieurs fractions homogènes avant de les soumettre à l'analyse.

1° *Caractéristiques de carboxyméthylcelluloses étudiées.*

Nous avons étudié les hydrolysats solubles et insolubles des acides carboxyméthylcelluloses 1, 2 et 3 après cinquante heures d'hydrolyse à 25°C. Ces hydrolysats ont été séparés par filtration, puis examinés séparément. Les caractéristiques des carboxyméthylcelluloses 1, 2 et 3 et celles de celluloses qui ont servi à les préparer ont été données dans le tableau II.

2° *Etude des hydrolysats insolubles.*

Fractionnement de l'hydrolysat. — Rappelons que les solutions aqueuses de carboxyméthylcellulose de sodium sont constituées par deux phases : sol et gel. La séparation de ces deux phases par centrifugation constitue un fractionnement élémentaire qui va nous permettre de préciser quelle est la phase, sol ou gel, qui est la plus sensible à l'hydrolyse.

Nous avons mesuré la répartition sol-gel des carboxyméthylcelluloses de sodium 1, 2 et 3, puis nous avons hydrolysé les acides correspondants et avons mesuré de nouveau la répartition sol-gel dans les hydrolysats insolubles dans l'acide sulfurique. Pour ces mesures, nous avons transformé les hydrolysats insolubles en sels de sodium en les agitant pendant douze heures dans une solution alcoolique à 70 % de soude normale. Puis ces échantillons ont été purifiés par lavage au soxhl et à l'alcool méthylique aqueux, 70:30 en volumes, enfin séchés et dissous dans de l'eau distillée. L'étude de ces solutions nous a donné les résultats suivants :

Tableau VI.

Chiffre repère de l'acide carboxyméthylcellulose		DS sol + gel	gel	sol	
			%	%	DS
1	Avant hydrolyse	0,53	18	82	0,60
	Après hydrolyse	0,42	22	78	0,50
2	Avant hydrolyse	0,52	22	78	0,57
	Après hydrolyse	0,41	28	72	0,52
3	Avant hydrolyse	0,55	25	75	0,60
	Après hydrolyse	0,44	29	71	0,55

Nous voyons que la fraction sol de l'hydrolysat insoluble présente un degré de substitution inférieur à celui de la fraction sol de la carboxyméthylcellulose initiale. La fraction soluble dans l'acide sulfurique semble donc provenir d'une dissolution sélective de la partie la plus substituée de la phase sol, ce qui confirme nos résultats antérieurs.

D'autre part, les hydrolysats insolubles sont toujours plus riches en gel que les acides carboxyméthylcelluloses, ce qui suggère que le gel n'est pas modifié par hydrolyse et se retrouve intégralement dans les hydrolysats insolubles. Or, en tenant compte des résultats du tableau III, il est facile de calculer que, s'il en était ainsi, les teneurs en gel des hydrolysats 1, 2 et 3 devraient être égales respectivement à 25,2, 31,5 et 40. La comparaison de ces chiffres avec les résultats expérimentaux du tableau V montre que le gel des acides 1 et 2 n'est pratiquement pas modifié tandis qu'un tiers environ du gel de l'acide 3 est solubilisé.

3° *Etude des hydrolysats solubles.*

Après neutralisation, les hydrolysats solubles forment des solutions aqueuses qui ne contiennent jamais de gel. Ceci nous a obligé à faire appel à une autre technique que la mesure de la répartition sol-gel pour essayer d'apprécier l'homogénéité de ces hydrolysats.

Nous avons remarqué que l'addition d'un excès d'acétone aux solutions sulfuriques précipite une partie de l'hydrolysat dissous dont l'importance est variable suivant la carboxyméthylcellulose. Or, après neutralisation des solutions, puis titrage potentiométrique, il est possible de recueillir la totalité de l'hydrolysat sous forme de sel de cuivre. En appliquant ces deux techniques de précipitation à une même solution de chaque hydrolysat soluble, nous avons recueilli deux précipités différents. Ces deux précipités ont été pesés après avoir été transformés en sels de cuivre (voir deuxième partie) et leur degré de substitution a été mesuré par électrolyse. La différence de poids entre les deux précipités nous a permis de calculer la fraction de chaque hydrolysat soluble qui n'est pas précipitée par l'acétone. Dans le tableau VII, cette fraction est exprimée en grammes pour 100 g d'acide hydrolysé et son degré de substitution a été calculé par différence d'après les degrés de substitution mesurés.

Tableau VII.

Chiffre repère de l'acide carboxyméthylcellulose	DS après précipitation cuprique	DS après précipitation par l'acétone	Fraction non précipitée par l'acétone	
				DS
1	0,81	0,71	12 %	1,54
2	0,68	0,62	11,9 %	1,12
3	0,69	0,66	1,8 %	2,30

Ces résultats montrent que la fraction qui échappe à la précipitation par l'acétone présente un degré de substitution supérieur à celle qui précipite : comme les hydrolysats insolubles, les hydrolysats solubles présentent donc une hétérogénéité de substitution notable.

En résumé, cette étude complète nos résultats antérieurs sur l'hydrolyse des carboxyméthylcel-

luloses dont l'alcalicellulose a été préparé par malaxage. Elle précise :

1° Que les fractions solubles dans l'acide sulfurique proviennent principalement de l'hydrolyse de la phase sol des carboxyméthylcelluloses.

2° Que ces fractions solubles présentent une hétérogénéité de substitution notable.

CONCLUSION

L'acide sulfurique 10 N modifie profondément les acides carboxyméthylcelluloses en les hydrolysant.

1° Au voisinage de la température ambiante, son action se limite à des coupures hydrolysantes dans les chaînes cellulosiques. Ces coupures se produisent préférentiellement dans les régions les plus substituées des fibres qu'elles solubilisent. Il en résulte que l'étude des hydrolysats solubles et insolubles dans l'acide sulfurique permet d'apprécier l'homogénéité de substitution d'un acide carboxyméthylcellulose. Cette méthode nous a permis de montrer que les carboxyméthylcelluloses dont l'alcali-cellulose a été préparée par malaxage présentent une hétérogénéité de substitution beaucoup plus marquée que celles dont l'alcali-cellulose a été préparée par trempage.

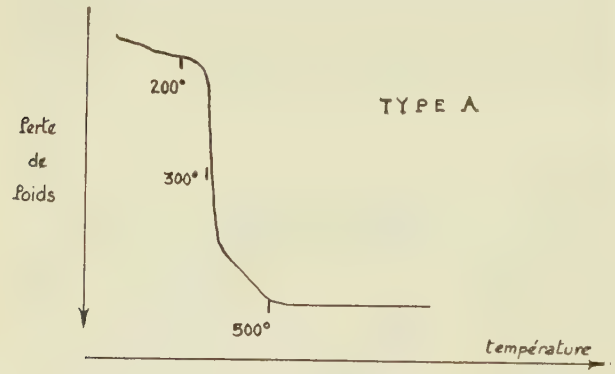
2° A partir de 65°C l'acide sulfurique commence à hydrolyser les groupements carboxyméthyle en libérant de l'acide glycolique.

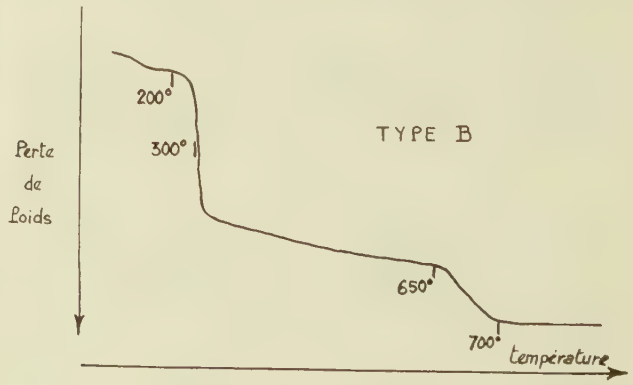
BIBLIOGRAPHIE

1. C. Conrad, A. Scroggie. — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, *37*, 592.
2. E. Lovell, O. Goldschmid. — *Ind. Eng. Chem.*, 1946, *38*, 811.
3. M. Nelson, C. Conrad. — *Text. Res. J.*, 1948, *18*, 149.
4. O. Battista. — *Ind. Eng. Chem.*, 1950, *42*, 502.
5. Rodet. — Thèse Lyon, 1950.
6. R. Eyler, E. Klug, F. Diephuis. — *Anal. Chem.*, 1947, *19*, 24.
7. J. Stark, A. Goodban, H. Owens. — *Anal. Chem.*, 1951, *3*, 413.
8. T. Timell. — *Svensk Pap. Tidn.*, 1953, *7*, 1.
9. H. Coward. — *J. Text. Inst.*, 1923, *14*, 281.

II. — DECOMPOSITION THERMIQUE COMPAREE DES CELLULOSES ET DES CARBOXYMETHYLCELLULOSES

Nous avons comparé la décomposition thermique, en présence d'air, d'une cellulose et de nombreuses carboxyméthylcelluloses par thermogravimétrie automatique (Système Chevenard). Tous nos échantillons purifiés, d'un poids voisin de 200 mg, ont été chauffés dans un creuset de platine, de la même façon : échauffement linéaire en fonction du temps de 5°5 C par minute. Les différentes carboxyméthylcelluloses, d'un degré de substitution 0,50, ont été préparées à partir d'une cellulose de châtaignier blanchie de degré de polymérisation 700.





Résultats. — Nous pouvons séparer les courbes thermogravimétriques des carboxyméthylcelluloses en deux classes distinctes (*figures*) :

1° Type A comprenant la cellulose, l'acide carboxyméthylcellulose, les sels de cuivre, zinc, argent, c'est-à-dire les sels dont la décomposition thermique donne naissance à un oxyde (Cu, Zn) ou libère le métal (Ag).

2° Type B comprenant les sels de sodium, potassium, baryum, c'est-à-dire les sels dont la décomposition thermique donne naissance à un carbonate possédant une tension de dissociation négligeable aux températures utilisées.

Les courbes du type A, si elles n'apportent rien de nouveau, mettent, par contre, nettement en évidence la succession des réactions qui se

Extrait des comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences (17 janvier 1955).

produisent au cours de la décomposition thermique de la cellulose.

1° Jusqu'à 200-230°C, départ de l'eau d'hydratation de la cellulose.

2° Vers 300°C, effondrement de la structure cellulosique [1] caractérisé par un départ de presque la totalité des H_2O de $C_6H_{10}O_5$ et de CO_2 qui enlève un ou deux carbones de $C_6H_{10}O_5$ [1] [2].

3° Au-dessus de 300°C, combustion lente du squelette carboné résiduel-squelette carboné formé par des îlots de carbone amorphe d'une soixantaine d'Angströms de diamètre d'après les mesures de H. Brusset [3].

Les courbes du type B diffèrent des premières par la présence d'un palier très marqué qui s'arrête brutalement en un point P où le squelette carboné commence à brûler lentement comme pour le cas de la cellulose. Pour les sels de sodium et de potassium, la température du point P est localisée vers 650° ($\theta_p \sim 650°$ C) alors que pour le sel de baryum $\theta_p \sim 400°$ C.

Si les fibres de cellulose sont imprégnées d'une solution de carbonate de sodium ou de potassium, la courbe thermogravimétrique de la cellulose devient du type B. Par contre, un mélange très poussé de cellulose et de carbonate anhydre (préparé, par exemple, dans un broyeur tournant à grande vitesse) donne toujours une courbe du type A.

Nous voyons que l'action retardatrice du carbonate sur la décomposition thermique de la cellulose ne se manifeste que quand celui-ci est disposé à l'intérieur des fibres cellulosiques. Mais, remarquons que, dans les deux cas étudiés où le carbonate confère au squelette carboné une forte résistance à la pyrolyse oxydante, la carbonate doit conserver une répartition topochimique dans les îlots de carbone amorphe. Peut-être, cette répartition topochimique est-elle responsable de l'anormale résistance du carbone à l'oxydation.

Conclusion. — Nous avons montré qu'il existe d'étroites analogies entre la décomposition thermique de la cellulose et celle des carboxyméthylcelluloses. Cependant, la pyrolyse des carboxyméthylcelluloses qui, à partir de 300°C, donnent naissance à un carbonate non décomposable par la chaleur marque un temps d'arrêt assez net après cette température. Ce retard n'est pas spécifique des carboxyméthylcelluloses, il est seulement dû à la formation du carbonate.

(1) J. Lichtenberger, voir Grignard, *Chimie organique*, 1938 *8*, p. 1025-1083.
(2) C. Duval, *Anal. chim. Acta*, 1948, *2*, p. 92-93.
(3) *Thèse*, Paris, 1947.

III. — PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES CARBOXYMETHYLCELLULOSES

Les acides carboxyméthylcelluloses sont des acides polymères, dont le motif monomère peut contenir théoriquement trois groupements carboxyméthyles ionisables ($\delta = 3$). Mais ces dérivés fortement substitués sont difficiles à préparer, ce qui explique l'absence d'études relatives aux acides qui contiennent plus d'un groupement ionisable par motif celloglucane. Nous avons préparé [1] trois acides contenant respectivement 1,68, 2,03 et 2,61 [2] groupements ionisables par unité celloglucane, puis nous avons étudié leur titrage potentiométrique.

Rappelons que l'étude du titrage potentiométrique (courbes $pH = f(\alpha)$ des acides polymères a montré que leur pK,

$$(I) \qquad pK = pH + \log \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

augmente avec leur degré d'ionisation α [3]. Cette augmentation du pK expérimental a été attribuée aux interactions réciproques entre les groupements ionisables voisins sur une même chaîne de l'acide polymère. Des considérations théoriques [4] [5], qui généralisent les conceptions de Bjerrum [6] sur l'ionisation des diacides, s'accordent pour représenter cet effet par une relation de la forme :

$$(II) \qquad pK = pK_0 + f(\psi\alpha),$$

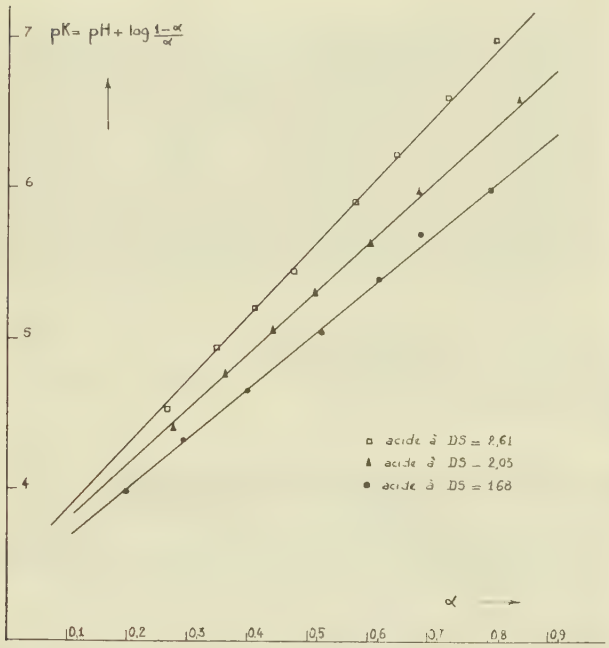
où pK_0 est le pK des groupements ionisables de l'acide en l'absence d'interactions et $f(\psi\alpha)$ est une fonction du potentiel électrostatique de surface de l'ion α-ionisé, $\psi\alpha$. Or, quand α tend vers zéro, le potentiel électrostatique de surface de l'ion tend également vers zéro et la relation (II) montre que le pK tend vers pK_0. Il en résulte que l'extrapolation des valeurs expérimentales de pK pour α tendant vers 0 permet de déterminer le pK_0 des acides polymères. En utilisant cette méthode, Pals et Hermans [7] ont trouvé pour un acide carboxyméthylcellulose contenant 0,56 groupement ionisable par motif celloglucane $pK_0 = 3,45$.

Par ailleurs, les données expérimentales du titrage potentiométrique sont très souvent représentées par une relation empirique de la forme

$$(III) \qquad pH = pK_m - n \log \frac{1-\alpha}{\alpha},$$

Extraits des comptes rendus de l'Académie des Sciences (11 avril 1960).

où $pK_m > pK_0$ et $n > 1$ sont des constantes arbitraires mais qui permettent de représenter convenablement les résultats expérimentaux. Dans le cas où le motif monomère de l'acide contient plusieurs groupements ionisables plus rapprochés que l'espacement moyen des groupements ionisables entre deux motifs monomères successifs, le titrage potentiométrique met en évidence plusieurs domaines d'acidité [8] [9]. Chacun de ces domaines est alors susceptible d'être représenté convenablement par une relation du type III à deux constantes arbitraires.



Ce rappel succinct des travaux récents sur les acides polymères montre l'intérêt que présentait l'étude potentiométrique des acides carboxyméthylcelluloses, contenant plusieurs groupements ionisables par unité celloglucane.

L'étude du titrage potentiométrique des trois acides carboxyméthylcelluloses a été effectuée par une méthode identique à celle décrite par Pals et Hermans [7]. Toutes les mesures ont été exécutées à 25° C sur des solutions très diluées en acide (0,0023 N), en présence de chlorure de sodium (0,0038 N) et après dégazage des solutions par un courant d'azote.

Résultats. — La figure ci-dessus représente les valeurs expérimentales du pK en fonction de α.

Il est intéressant de remarquer que l'extrapolation des trois courbes pour α tendant vers o conduit à $pK_0 = 3{,}40$, valeur voisine de celle déterminée par Pals et Hermans. D'autre part, nous avons vérifié que les résultats expérimentaux que nous avons trouvés pour chaque acide ne peuvent être représentés convenablement que par une seule relation du type III, ce qui implique l'existence d'un seul domaine d'acidité.

Ces résultats montrent :

1° Que le pK_0 déterminé par Pals et Hermans est bien une constante intrinsèque des acides carboxyméthylcelluloses ($pK_0 = 3{,}45$) ;

2° Que dans tous les acides carboxyméthylcelluloses la distance qui sépare les groupements ionisables les plus proches doit être approximativement la même, que ceux-ci appartiennent à un même motif celloglucane ou soient portés par deux motifs celloglucanes successifs. Ce résultat n'est pas incompatible avec la formule spatiale de la cellulose.

(1) M. Bouttemy, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1750-1754.

(2) Il s'agit ici d'une répartition topochimique des groupements carboxyméthyles et leur nombre, δ, peut prendre toutes les valeurs intermédiaires possibles entre 0 et 3.

(3) *Voir* sur cette question la mise au point de P. Doty, G. Ehrlich, *Annual of Rev. of Phys. Chem.*, 1952, 3, p. 81.

(4) J. Overbeek, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1948, *57*, p. 252.

(5) A. Katchalsky et J. Gillis, *Rec. trav. chim.*, 1949, *68*, p. 879.

(6) N. Bjerrum, *Z. Physik. chem.*, 1923, *106*, p. 219.

(7) D. Pals et J. Hermans, *Rec. trav. chim.*, 1952, *71*, p. 513.

(8) J. Ferry, D. Udy et coll., *J. Coll. Sc.*, 1951, *6*, p 429.

(9) E. Garrett et R. Guile, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, p. 4533.

CONCLUSION GENERALE

Devant les difficultés rencontrées dans l'interprétation des brevets de fabrication des carboxyméthylcelluloses, nous avons été amenés à étudier en premier lieu les transformations physicochimiques que subit la cellulose au cours de la carboxyméthylation. Cette étude nous a conduit à quelques résultats intéressants. Nous avons pu préciser, par exemple, quelle est l'influence du procédé de préparation de l'alcali-cellulose sur les propriétés des carboxyméthylcelluloses et plus particulièrement la viscosité.

Nous avons ensuite mis au point un procédé de préparation des carboxyméthylcelluloses de bas degrés de substitution ($O < DS < 1$), susceptible d'une application industrielle. Ce procédé permet d'obtenir très rapidement une carboxyméthylcellulose de bonne qualité courante et qui, en même temps, présente l'avantage d'être un produit très sec (environ 15 % d'eau).

La préparation des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution $1 < DS < 3$ a également retenu notre attention. Nous avons décrit deux procédés de préparation de ces carboxyméthylcelluloses en milieu liquide.

Au cours de la mise au point de l'un de ces deux procédés, nous avons montré que le rendement de la carboxyméthylation varie en fonction inverse du degré de polymérisation de la cellulose, ce qui rapproche la carboxyméthylation des autres réactions d'étherification de la cellulose. Par contre, les dérivés de très hauts degrés de substitution des carboxyméthylcelluloses ($DS \sim 3$) semblent beaucoup plus difficiles à préparer que ceux des autres éthers cellulosiques.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons examiné les méthodes d'analyse et de mesure du degré de substitution des carboxyméthylcelluloses.

Nous avons proposé une méthode d'analyse complète et trois méthodes de mesure du degré de substitution des carboxyméthylcelluloses techniques de bas degré de substitution.

Nous nous sommes également intéressé à l'analyse des carboxyméthylcelluloses de hauts degrés de substitution. Nous avons proposé un nouveau procédé de mesure de leur degré de substitution à partir de leur sel de cuivre. Ce dernier procédé présente l'avantage de ne pas détruire les carboxyméthylcelluloses qui peuvent ainsi être étudiées ultérieurement.

Dans la troisième partie de ce travail, nous avons étudié d'abord l'hydrolyse des carboxyméthylcelluloses par l'acide sulfurique 10 N, puis la décomposition thermique de différents sels des carboxyméthylcelluloses.

Par chromatographie sur papier, nous avons constaté tout d'abord que l'hydrolyse des groupements carboxyméthyles en acide glycolique ne commence qu'à partir de 65°C. Au voisinage de la température ambiante, l'acide sulfurique 10 N produit uniquement une coupure hydrolysante des chaînes cellulosiques. L'analyse des hydrolysats solubles et insolubles dans l'acide sulfurique nous a permis de comparer l'hétérogénéité de substitution d'une série de carboxyméthylcelluloses de bas degrés de substitution. Nous avons pu vérifier ainsi que les carboxyméthylcelluloses dont l'alcalicellulose a été préparée par malaxage sont plus hétérogènes que celles dont l'alcalicellulose a été préparée par trempage.

Nous avons également montré qu'en présence d'air, la décomposition thermique de différents sels des carboxyméthylcelluloses reste identique à celle de la cellulose, sauf s'il se forme, à partir de 300°C, un carbonate non décomposable par la chaleur. Enfin, nous avons examiné les propriétés électrochimiques des acides carboxyméthylcelluloses.

Nous avons montré que, quel que soit leur degré de substitution, l'étude de leur titrage potentiométrique ne permet de mettre en évidence qu'un seul domaine d'acidité caractéristique d'un acide polymère. D'après le comportement des acides polymères, ce résultat montre que dans tous les acides carboxyméthylcelluloses, la distance qui sépare les groupements ionisables les plus proches doit être approximativement la même, que ceux-ci appartiennent à un même motif celluloglucane ou soient portés par deux motifs celloglucanes successifs, ce qui n'est pas incompatible avec la formule spaciale de la cellulose.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

LE N-BROMOSUCCINIMIDE EN SYNTHESE ORGANIQUE

Vu et approuvé :
Bordeaux, le 15 mars 1960.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. BRUS.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 18 mars 1960.
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux,
E. DELAGE.

IMPRIMÉ PAR
DENIAUD FRÈRES
100, RUE DE BELLEYME, 100
BORDEAUX